



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Química e Ingeniería Química

Escuela Profesional de Química

**Determinación, mediante GC, del contenido de CO₂ y
H₂S para el control de calidad del gas natural**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Juan Ramón RINCÓN SANTILLÁN

ASESOR

Mg. Scila REÁTEGUI SÁNCHEZ

Lima, Perú

2015



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Rincón, J. (2015). *Determinación, mediante GC, del contenido de CO₂ y H₂S para el control de calidad del gas natural*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE QUÍMICA

Central: 619 7000 anexos 1230 Telefax: 1209
Ciudad Universitaria – Calle Germán Amezaga 375 – Lima 1

“Año de la Promoción de la Industria Responsable y del Compromiso Climático”

ACTA DE TITULACIÓN POR TESIS

Los suscritos miembros del Jurado, nombrados por la Dirección de la Escuela Académico Profesional de Química, bajo la Presidencia del **Quím. MARCO VICENTE GUERRERO AQUINO** (Presidente), La **Quím. MARÍA ANGÉLICA RODRÍGUEZ BEST** (Miembro) y la **Mg. SCILA REÁTEGUI SÁNCHEZ** (Asesora), habiendo presentado para tal efecto la **TESIS**, titulada **“DETERMINACIÓN, MEDIANTE GC, DEL CONTENIDO DE CO₂ Y H₂S PARA EL CONTROL DE CALIDAD DEL GAS NATURAL”**, después de **SUSTENTADA Y APROBADA** la **TESIS** elaborada por el Bachiller en Química: **JUAN RAMÓN RINCÓN SANTILLÁN**; para optar el **TÍTULO PROFESIONAL de QUÍMICO**, acordaron calificarlo con la **NOTA** de:

Diecinueve

(LETRA)

19
(NÚMERO)

Ciudad Universitaria, 10 de diciembre del 2015

[Firma]
Quím. MARCO VICENTE GUERRERO AQUINO
PRESIDENTE

[Firma]
Quím. MARÍA ANGÉLICA RODRÍGUEZ BEST
MIEMBRO

[Firma]
Mg. SCILA REÁTEGUI SÁNCHEZ
ASESOR

[Firma]
Dr. MARIO CERONI GALLOSO
DIRECTOR DE LA E.A.P. DE QUÍMICA



Miembros del Jurado

QUÍM. GUERRERO AQUINO, Marco Vicente

Departamento Académico de Química Orgánica

QUÍM. RODRIGUEZ BEST, María Angélica

Departamento Académico de Química Analítica

QUÍM. REÁTEGUI SÁNCHEZ, Scila

Departamento Académico de Química Inorgánica

RESUMEN

Después del petróleo y el carbón, el Gas Natural (GN) ocupa el tercer lugar como fuente de energía y actualmente son más de 70 países que, debido a las múltiples ventajas que este combustible ofrece, lo utilizan para su desarrollo industrial. La composición y calidad del GN varían en función de la región geográfica, el tipo de formación o la reserva de la cual es extraído; debiéndose remover las impurezas y contaminantes antes de transportarlo y darle uso comercial. Un programa de aseguramiento, desde la toma de muestra en la fuente de gas hasta el análisis composicional y posterior reporte de la concentración del GN analizado, generan un alto grado de confiabilidad para la prestación de un servicio destinado al consumidor final. El proceso se inicia definiendo los requisitos metrológicos, seguido del diseño de medición y concluye al proponer cambios para sus mejoras. Para que el usuario acceda a un GN de óptima calidad, se debe respetar y garantizar las características que regulan su consumo; por lo que, ha sido necesario implementar una metodología analítica que permita determinar la concentración del CO_2 y H_2S en el GN; aplicando en el laboratorio de Control de Calidad, Normas de referencia como la ISO y ASTM. Equipos para muestreo, Gases Patrón de Referencia y un Cromatógrafo de Gases con detector de conductividad térmica para CO_2 y detector de Quimioluminiscencia para la determinación de H_2S , fueron utilizados para realizar las mediciones. Los valores de la media hallados son $2.5706 \times 10^{-1} \%$ mol para el CO_2 y $2.308 \times 10^{-2} \text{ mg/m}^3$ para el H_2S . Estos valores se encuentran por debajo de los límites establecidos en el Reglamento de Distribución de Gas Natural por Red de Ductos.

ABSTRACT

After petroleum and coal, natural gas is considered the third largest source of energy and today there are more than 70 producing countries, due to the many advantages that this fuel offers, use it for industrial development.

The composition and quality of Natural Gas vary depending on the geographic region, type of training or reserve which is extracted; it is necessary to remove impurities and contaminants before transporting and give commercial use.

Assurance program that generate a high degree of reliability from the sample gas at its source, until the compositional analysis and subsequent report on the concentration of Natural Gas analyzed to provide a service to the final consumer starts by defining the requirements metrological, followed by the design of the measurement process and ends by proposing changes to process improvements. To get optimum quality Natural Gas, the end user must respect and guarantee the characteristics that regulate their consumption. It has therefore been necessary to implement an analytical methodology to determine the concentration of CO₂ and H₂S in the Natural Gas, in which reference standards such as ISO and ASTM were applied in the Quality Control Laboratory. Sampling equipment, Standard Reference Gases and gas chromatography with thermal conductivity detector for CO₂ and Chemiluminescence detector for the determination of H₂S, were used for measurements.

The average values found are 2.5706×10^{-1} mol% for CO₂ and 2.308×10^{-2} mg/m³ for H₂S, determined by gas chromatography, whose values are below the limits set out in Peruvian Regulation Natural Gas distribution by Pipeline Network

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	ii
ABSTRACT	iii
ÍNDICE	iv
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	vii
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE ANEXOS	xii
1. INTRODUCCION	1
2. JUSTIFICACION	3
3. OBJETIVOS	4
4. ANTECEDENTES	5
5. FUNDAMENTOS TEORICOS	13
5.1 Acontecimientos Referidos al Gas Natural	13
• Definición de Gas Natural	14
• Composición del gas natural	14
• Propiedades del gas natural	18
5.2 Dióxido de carbono y sulfuro de hidrogeno en el gas natural.	20
5.3 Cromatografía de gases	21
• Definición	23
• Tipos de cromatografía	23
• Teorías del proceso cromatográfico	25
• Cromatografía de gases	27
5.3.1 Características de las muestras que pueden ser analizadas por cromatografía de gases	29
• Ventajas de la cromatografía de gases	29
• Limitaciones de la cromatografía de gases	29

5.3.2. Cromatógrafo de gases	30
• Componentes de un Cromatógrafo de gases.....	31
El Gas portador.....	31
Sistema de control de flujo.....	32
Sistema de inyección	33
Columnas y tipos de fase estacionaria.....	35
Horno	37
Detector	38
5.4 Perfiles analíticos	42
5.4.1 Constante de distribución	42
5.4.2 Eficacia de la columna.....	42
5.4.3 Eficacia teórica	43
5.4.4 Tiempo de retención	44
5.4.5 Factor de capacidad	44
5.4.6 Factor de selectividad.....	44
5.4.7 Resolución de columna	45
5.4.8 Análisis cualitativo	45
5.4. 9 Análisis cuantitativo	46
5.4.10 Calibración absoluta	46
5.4.11 Método de estándar interno.....	47
5.4.12 Normalización de área.....	48
5.5 Aseguramiento de la calidad.....	50
5.5.1 Estandarización	50
5.5.2 Validación	50
5.5.3 Parámetros de calidad.....	50
5.5.4 Exactitud.....	51
5.5.5 Precisión.....	51
5.5.6 Selectividad y especificidad.....	52
5.5.7 Límite de detección y límite de cuantificación.....	52
5.5.8 Linealidad y rango	53
5.5.9 Distribución t de student	53

5.5.10 Sensibilidad	54
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	55
6.1 Equipos, Materiales y Gases auxiliares.....	55
Equipos.....	55
Materiales	55
Gases auxiliares	56
6.2 Procedimiento experimental.....	56
• Muestreo de gas natural	57
• Análisis cromatográfico	60
6.2.1 Revisión del funcionamiento del equipo.....	60
6.2.2 Caracterización y desempeño del equipo	61
6.2.3 Determinación del intervalo de trabajo.....	63
6.2.4 Análisis de gas patrón.....	63
6.2.5 Análisis de muestra.....	65
7. RESULTADOS Y DISCUSION	68
• Selectividad	68
Linealidad.....	70
7.1. Gas patrón	71
7.2. Curva de calibración	73
• Límite de detección y cuantificación	80
• Precisión	81
• Exactitud	83
8. CONCLUSIONES.....	86
9. RECOMENDACIONES	87
10. BIBLIOGRAFIA	88
11. ANEXOS	93

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

AEPT:	Altura equivalente a un plato teórico
API:	American Petroleum Institute
ASTM:	American Society for Testing Materials
BEP:	Barriles equivalentes de petróleo
ECD:	El detector de captura de electrones
FID:	Detector de ionización de llama
FPD:	Detector fotométrico de llama
FSOT:	Columnas tubulares abiertas de sílice fundida
GC:	Cromatografía de Gases
GN:	Gas natural
GPA:	Gas Processors Association
INACAL:	Instituto Nacional de Calidad
ISO:	La Organización Internacional de Normalización
MCR:	Material certificado de Referencia
MSD:	Detector selectivo de masas
NTP:	Norma Técnica Peruana
OSINERGMIN:	Organismo supervisor de la inversión en energía y minería
SCD:	Detector de Quimioluminiscencia
SCOT:	Columnas de soporte recubierto
TCD:	Detector de Conductividad Térmica
WCOT:	Columnas de pared recubierta

LISTA DE TABLAS

Tabla N° 01	Características del GN seco, según NTP 111.00203.
Tabla N° 02	Composición porcentual, reportado para el GN del zócalo, costa y selva.
Tabla N° 03	Especificaciones de calidad del GN en Argentina.
Tabla N° 04	Especificaciones de calidad del GN en Brasil.
Tabla N° 05	Especificaciones de calidad del GN en Bolivia.
Tabla N° 06	Especificaciones de calidad del GN en Australia y Nueva Zelanda.
Tabla N° 07	Especificaciones de calidad del GN en Canadá y Europa.
Tabla N° 08	Composición de los pozos de la reserva de Camisea.
Tabla N° 09	Puntos de ebullición de los componentes gaseosos.
Tabla N° 10	Tipos de detectores de muestras más usados en GC.
Tabla N° 11	Parámetros de calidad de los métodos analíticos.
Tabla N° 12	Distribución de probabilidad t-student.
Tabla N° 13	Concentración de los gases ácidos para el control del intervalo de trabajo.
Tabla N ° 14	Condiciones Analíticas para el CO ₂ en GN.
Tabla N ° 15	Condiciones Analíticas para el H ₂ S en GN.
Tabla N° 16	Parámetros de Selectividad evaluado.
Tabla N° 17	Tiempos de retención experimentales.
Tabla N° 18	Parámetros de Linealidad evaluado.

Tabla N° 19	Verificación de la incertidumbre de las concentraciones de los MCR para CO ₂ y H ₂ S.
Tabla N° 20	Tiempo de retención obtenidos para los analitos en el gas patrón.
Tabla N° 21	Resultados obtenidos para el gas patrón de CO ₂ .
Tabla N° 22	Resultados obtenidos para el gas patrón de H ₂ S.
Tabla N° 23	Características de la Curva de Calibración para CO ₂ Y H ₂ S
Tabla N° 24	Criterios estadísticos para evaluar la Linealidad de la metodología analítica.
Tabla N° 25	Valores de los Límites de Detección y Cuantificación para cada uno de los analitos.
Tabla N° 26	Valores de Repetibilidad y Reproducibilidad, para el CO ₂ , según norma ASTM 1945.
Tabla N° 27	Valores de Repetibilidad y Reproducibilidad, para el H ₂ S, según norma ASTM D5504.
Tabla N° 28	Valores de Repetibilidad de los gases patrón para el CO ₂ y H ₂ S.
Tabla N° 29	Valores de la Repetibilidad de la muestra de GN
Tabla N° 30	Cálculo de la exactitud de los gases patrón correspondientes a los analitos.

LISTA DE FIGURAS

Figura N° 01	Constituyentes del GN de acuerdo a su ubicación.
Figura N° 02	Ambientes que forman parte del entorno de los depósitos de GN.
Figura N° 03	Origen del GN en el subsuelo.
Figura N° 04	Compresibilidad y expansibilidad del GN.
Figura N° 05	Hidratos de metano en el GN.
Figura N° 06	Columnas de Separación cromatografía.
Figura N° 07	Esquema de evolución histórica de la cromatografía.
Figura N° 08	Proceso de Separación mostrando fase móvil y fase estacionaria.
Figura N° 09	Fase móvil y fase estacionaria (proceso separativo)
Figura N° 10	Diagramas del proceso de adsorción y absorción.
Figura N° 11	Diagrama de un Cromatógrafo de Gases.
Figura N° 12	Perfiles de Van Deemter y altura efectiva de platos teóricos en función de la velocidad lineal promedio para H ₂ , He Y N ₂ .
Figura N° 13	Inyección con división (Split).
Figura N° 14	Inyección sin división (Splitless).
Figura N° 15	Inyección dentro de la columna (On-Column).
Figura N° 16	Tipos de columnas cromatográficas.
Figura N° 17	Tipos de columnas capilares.
Figura N° 18	Efecto de la temperatura en Cromatografía de Gases.
Figura N° 19	Diagrama del Detector de conductividad térmica.
Figura N° 20	Diagrama de un GC con Detector de Quimioluminiscencia (GC-SCD).

Figura N° 21	Reacciones químicas que ocurren en el Detector de Quimioluminiscencia (GC-CSD).
Figura N° 22	Tiempo de Retención de una mezcla inyectada en la columna.
Figura N° 23	Relación del área de pico en función de la masa del componente.
Figura N° 24	Relación del área del pico del estándar en función de su masa.
Figura N° 25	Diagrama del proceso para el análisis de CO ₂ y H ₂ S.
Figura N° 26	Instalación de equipo de muestreo de GN.
Figura N° 27	Instalación del punto de muestreo de GN.
Figura N° 28	Diagrama de muestreo in situ.
Figura N° 29	Instalaciones para el muestreo de GN.
Figura N° 30	Registro de la línea base del Detector TCD.
Figura N° 31	Registro de la línea base registrada del Detector SCD.
Figura N° 32	Cromatograma del gas patrón para el CO ₂ .
Figura N° 33	Cromatograma del gas patrón para el H ₂ S.
Figura N° 34	Vista Real del GC usado.
Figura N° 35	Inyección de muestra en el GC usado.
Figura N° 36	Cromatograma obtenido para identificar CO ₂ en el GN.
Figura N° 37	Cromatograma obtenido para identificar H ₂ S en el GN.
Figura N° 38	Cromatograma del gas patrón para el CO ₂
Figura N° 39	Cromatograma del gas patrón para el H ₂ S
Figura N° 40	Curva de Calibración de CO ₂
Figura N° 41	Curva de Calibración DE H ₂ S
Figura N° 42	Límites de control para el gas patrón de CO ₂
Figura N° 43	Límites de control para el gas patrón de H ₂ S

LISTA DE ANEXOS

ANEXO N° 01	Glosario
ANEXO N° 02	Certificados de gas patrón
ANEXO N° 03	Cromatogramas
ANEXO N° 04	American Society for Testing and Materials. Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography. ASTM D 1945
ANEXO N° 05	American Society for Testing and Materials. Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence. ASTM D5504

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad el GN, después del petróleo y el carbón, se constituye en la tercera fuente de energía, existiendo más de 70 países que lo usan para su desarrollo industrial; debido a las múltiples ventajas que el GN brinda.

El descubrimiento de los yacimientos de Camisea, en la década de los 90, constituye el hito más importante para el país en lo que a GN se refiere. Este yacimiento cuenta con 13 Tera pies cúbicos de GN, lo cual equivale a 2800 millones de barriles equivalentes de petróleo (BEP). De esta cantidad, aproximadamente 700 millones de BEP corresponden a los condensados y el restante (2100 millones de BEP) al GN seco (metano más etano) ^[1].

Dependiendo de la región geográfica, el tipo formación o la reserva de la cual es extraído; la composición y calidad del GN varían; debiéndose remover las impurezas y contaminantes antes de transportarlo y darle uso comercial.

Durante su transporte y en presencia de CO₂ y H₂S, los hidratos de metano pueden causar problemas en el sistema y los equipos, debido a taponamientos o corrosión de tuberías; por lo que el agua debe ser removida. Un control de calidad eficiente, que compatibilice con la demanda energética y esté a la altura de la reglamentación vigente, nos obliga a desarrollar una metodología; para la determinación de gases ácidos en el GN, que se adecue a las normas internacionales vigentes. Actualmente, el Perú carece de laboratorios especializados en este rubro y para los análisis de gases ácidos, las muestras son enviadas al extranjero generando retrasos en la entrega de resultados, costos elevados y retraso en la toma de decisiones.

La cromatografía de gases, como técnica analítica, es una herramienta adecuada para la determinación de la concentración de CO_2 y H_2S en el GN, ya que permite separar los componentes térmicamente estables y más fáciles de volatilizar. Durante la separación cromatográfica, el GN se desplaza junto con el helio (fase móvil), a través de una columna cromatográfica (fase estacionaria) con la que no interactúa químicamente. Como consecuencia de la diferencia de movilidades, los componentes de la muestra se separan en bandas que pueden ser identificadas cualitativamente y/o determinadas cuantitativamente con ayuda de detectores específicos; como es el caso del detector de Conductividad Térmica (TCD) para el CO_2 y el detector de Quimioluminiscencia (SCD) para H_2S .

La verificación de los resultados, obtenidos experimentalmente, fue realizada mediante la evaluación de la precisión y exactitud; respecto de las normas nacionales e internacionales vigentes.

2. JUSTIFICACIÓN

Considerando que el petróleo, contenido en yacimientos enterrados por millones de años, muchas veces, se encuentra en la naturaleza asociado a capas de GN y la industria de hidrocarburos, no le proveía valor para su industrialización. Su uso logra importancia al compararlo con el crudo y establecer las ventajas que su uso representa; siendo el bajo nivel de contaminación, durante la combustión, la razón más importante que favorece su consumo, al relacionarlo con la de otros combustibles fósiles. El Decreto Supremo N°042-99-EM que Reglamenta la Distribución del GN por Red de Ductos, establece que; "El GN no contendrá CO_2 en más del 2% de su volumen y no contendrá más de 3 miligramos por metro cúbico de H_2S "^[2], y teniendo a OSINERGMIN como organismo regulador encargado de controlar y verificar la calidad del GN que se entregará al usuario final. De ahí que, la creciente demanda de GN, aunada al déficit, en el país, de laboratorios especializados en la determinación de la concentración de CO_2 y H_2S en el GN, hace necesario el desarrollo de una metodología de análisis, eficiente y acorde con las normas internacionales; tales como ISO y ASTM, que permitan realizar un control de calidad eficiente y verificar la calidad del GN.

3. OBJETIVOS

Establecer una Metodología Analítica, a nivel de laboratorio, para determinar la concentración del CO₂ y H₂S en el GN y mediante el cual se espera entregar, al usuario final, un GN de óptima calidad, que respete y garantice las características que regulan su consumo.

Cumplir con este Objetivo requiere realizar los siguientes Objetivos Específicos:

1. Aplicar las Normas ISO y ASTM en el laboratorio de Control de Calidad, en el que se evaluará el GN.
2. Identificar los factores que impidan una buena separación y reduzcan la resolución de los cromatogramas.
3. Identificar el estado del arte en lo que a control de calidad del GN se refiere.
4. Seleccionar, a partir de los ensayos de prueba, el mejor perfil analítico.
5. Cuantificar, la concentración de CO₂ y H₂S, en muestras de GN, que han sido transportadas diariamente por ductos.

4. ANTECEDENTES

Resultado de la descomposición de materia orgánica y vegetales, enterrados durante millones de años, se forma el GN como una mezcla de hidrocarburos ligeros, esencialmente de metano y en menor proporción; pero significativa de etano; cuyas características son la de ser incoloro, inodoro y más ligero que el aire. Razones suficientes para que el GN sea considerado como un combustible limpio que genera leves impactos en el ambiente. En el Perú, la industria de GN ha tenido poco desarrollo hasta antes de la puesta en marcha del Proyecto Camisea, en el 2004.

Considerando los múltiples ámbitos de aplicación del GN, hacen de éste una fuente de energía muy requerida. Sin embargo algunos de los gases que se acumulan a través de los años y son arrastrados durante la extracción, deben ser separados de la mezcla, debido a que no tienen capacidad energética (N_2 , CO_2 o H_2S) o pueden generar corrosión en las tuberías usadas para su distribución. Estos son los motivos por lo que el contenido de vapor de agua también deberá ser reducido y porque a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente y presiones altas, forma hidratos de metano que pueden obstruir los gasoductos. Asimismo, otros compuestos de azufre deberán ser reducidos hasta niveles muy bajos para evitar corrosión y olores perniciosos, así como para reducir las emisiones de compuestos causantes de lluvia ácida.

En el País, el Reglamento de Distribución de Gas Natural por Red de Ductos, establecido mediante DS N°042-99-EM, indica que el GN: “No contendrá dióxido de carbono en más de 2% de su volumen y No contendrá más de tres miligramos por metro cúbico (3 mg/m^3) de sulfuro de hidrógeno” [2]. Esto crea la necesidad de brindar un producto de óptimas características y que para cumplir con la reglamentación vigente de OSINERGMIN, se requiere identificar y desarrollar metodologías para el control de calidad, mediante la cuantificación de CO_2 y H_2S en laboratorios especializados. Se sabe que, en el país no se cuenta con laboratorios que apliquen metodologías de cuantificación de estos gases ácidos, por lo que se hace necesario desarrollar protocolos que garanticen el control permanente y adecuado de la calidad de estos gases en el GN. La detección y la

cuantificación de ambos gases es posible realizar mediante GC, diferenciándose por el detector usado. El detector de Quimioluminiscencia^[5] y ^[6] se aplica en el caso del H₂S; mientras que el Detector de Conductividad Térmica^[3] y ^[4] detecta al CO₂. Al respecto, la NTP 111.008 2003, “Determinación de sulfuro de hidrógeno por el método de la longitud de mancha en el tubo detector”, para la determinación de la concentración de sulfuro de hidrogeno en el GN indica que la muestra al pasar por un tubo detector, lleno de HgCl₂ y una base, el H₂S reacciona produciéndose un cambio de color o mancha, donde la longitud de la mancha en el tubo detector es directamente proporcional a la concentración de H₂S. Esta metodología proporciona un rango de medida total entre 0.5 ppm y 120 ppm; equivalente al 40% en volumen^[10].

La concentración de CO₂ en el GN, también está regida por la NTP 111.005 2003 “Análisis de gas natural seco por cromatografía de gases” y establece una medición de la composición del GN usando Cromatografía de gases, con detector FID o TCD. Sin embargo, la medición no es específica para CO₂, ya que identifica desde el metano, pasando por etano, alcanos de mayor masa molar, incluyendo otros gases como el nitrógeno^[11].

Tabla N° 01: Características del GN seco, según NTP 111.00203^[12]

CARACTERISTICAS	UNIDAD	CONTENIDO MINIMO	CONTENIDO MAXIMO	METODO DE ENSAYO
Vapor de agua (H ₂ O)	mg/m ³	-	6	PNTP 111.006
Dióxido de Carbono (CO ₂)	% volumen	-	3.5	PNTP 111.005 GPA 2261
Gases Inertes (*)	% volumen	-	6	PNTP 111.005 GPA 2261
Sulfuro de Hidrógeno (SH ₂)	mg/m ³	-	3	PNTP 111.008 ASTM D-5504 ASTM D-6228
Azufre Total	mg/m ³	-	15	PNTP 111.009 ASTM D-5504 ASTM D-6228

La columna correspondiente a contenidos mínimos no reporta valores, debido a que la NTP sólo considera valores máximos, ya que la composición del GN varía dependiendo de la zona de extracción.

Un estudio de factibilidad para implementar un laboratorio de análisis de la calidad del GN seco, fue realizado en el 2005 por la UNI y en la actualidad nos brinda los primeros datos sobre CO₂, reportados por empresas asociadas al sector del GN.

Tabla N° 02: Composición porcentual, reportado para el GN del zócalo, costa y selva ^[14]

Propiedades	ZOCALO	COSTA		SELVA	
	Standard PETROTECH ⁽¹⁾ % Mol	Standard PETROBRAS ⁽²⁾ % Mol	Standard EEPSA ⁽³⁾ % Mol	Composición AGUAYTIA ⁽⁴⁾ % Mol	Composición PLUSPETROL ⁽⁵⁾ % Mol
Metano	89,6273	88,116	89,6068	84,0597	89,3700
Etano	4,9550	4,294	5,0020	6,7769	8,5700
Propano	0,9990	1,997	0,9990	0,3745	0,6500
i-Butano	0,3000	0,802	0,3030	0,0000	0,0200
n-Butano	0,3000	0,999	0,3000	0,0000	0,0100
Neo-Pentano	0,1000	0,000	0,0993	0,0000	0,0000
i-Pentano	0,1000	0,800	0,1000	0,0000	0,0000
n-Pentano	0,1000	0,400	0,1000	0,0000	0,0000
Hexanos +	0,0297	0,200	0,0299	0,0091	0,0000
CO ₂	0,9920	0,699	1,0020	3,0968	0,3200
N ₂	2,4700	1,693	2,4580	5,6829	1,0600
TOTAL	99,9730	100,00	100,00	100,00	100,00
Fuente: (1) Reporte PETROTECH PERUANA S.A. (2) Reporte PETROBRAS ENERGIA. (3) Reporte EMPRESA ELECTRICA DE PIURA S.A. (4) Reporte AGUAYTIA ENERGY DEL PERU (5) Especificaciones de calidad de gas según CONTRATO DE LICENCIA.					

Así mismo, es posible determinar el H₂S mediante detección ratiométrica de la reacción del H₂S con acetato de plomo, por potenciometría a concentraciones iguales o mayores a 1 mg/m³ y el método de la longitud de la mancha en el tubo detector; mientras que el CO₂ se determina por cromatografía de gases. ^[13]

En el año 2006, se realizó un estudio sobre las condiciones de calidad que se requiere para el uso óptimo del GN; así como de los sistemas de medición más comunes en el mercado para el control eficiente del gas; siendo su contribución principal la comparación de las especificaciones de calidad del GN en diferentes países, pero no brinda datos de valores experimentales ^[14]

Un estudio donde al analizar una muestra de GN, extraído de un yacimiento gasífero, se hicieron análisis cualitativos y cuantitativos de las mezclas de los compuestos que se encuentran en el GN, usando un detector TCD para determinar la composición del GN. Dicha metodología no es exclusiva para CO₂ y su determinación forma parte de la determinación de la composición que incluye metano, etano, propano, butanos, etc.^[15]

Existen, también, trabajos que hacen referencia a la implementación de herramientas de aseguramiento metrológico para el GN, utilizando el análisis cromatográfico para la composición y herramientas computacionales para el cálculo de las propiedades fisicoquímicas del GN y para gases combustibles que contengan N₂, CO₂ e hidrocarburos hasta C₆₊; pero no se hace mención sobre un estudio minucioso de la concentración de H₂S y CO₂ en el GN.^{[16] y [17]}

Un estudio experimental, del año 1994, precisa que debido a Regulaciones ambientales estrictas, se impone una regulación del contenido de H₂S en GN. En este estudio se establece que para procesos químicos se requiere el desarrollo de nuevos procedimientos analíticos para la determinación de H₂S en el GN. También indica que los procedimientos analíticos basados en cromatografía de gases pueden cumplir los requisitos de sensibilidad y precisión dictadas por los entes reguladores. La complejidad de la matriz del GN, así como la extremada baja concentración de los niveles de H₂S en el GN estudiado, hace que el desarrollo de estas metodologías de análisis sea un verdadero desafío. Plantea que hay que revisar los tres pasos comunes para los métodos analíticos de análisis de trazas en matrices complejas: el pre-tratamiento, separación cromatográfica y detección. Así mismo, señala que, para la determinación de la composición del GN en el ducto en línea, se requiere un sistema cromatográfico simple y robusto; es decir, un cromatógrafo de gases sencillo con un detector fotométrico de llama, mientras que para un laboratorio se hace necesario la aplicación de un instrumento más complejo que incluye un patrón de referencia, conmutador de columna y sistemas de detección más adecuados.^[18]

Un estudio del año 1995, determina la concentración de trazas de componentes de azufre en el GN. En éste, el pre-tratamiento de la muestra y las etapas de

separación cromatográficas han sido evaluados y optimizados basándose en el uso de un detector de quimioluminiscencia de azufre (SCD) para la detección de H_2S . La metodología propuesta comprende a una temperatura programada de vaporización, empleando un inyector de revestimiento conteniendo Chromosorb 104, una columna apolar de película gruesa y un detector SCD. La precisión de mediciones repetidas está generalmente en el rango de desviación estándar relativa que oscila entre 5-15 %, también indica que los límites de detección más bajos pueden ser alcanzados con volúmenes de muestra más grandes.^[19]

En el mismo año se hizo un estudio del rendimiento de un número de detectores selectivos y universales disponibles comercialmente, que pueden ser usados en el análisis de componentes de azufre en el GN. La evaluación se hizo en términos de sensibilidad, selectividad, reproducibilidad, estabilidad, y la dependencia de la respuesta del componente de azufre. Los detectores investigados incluyen la quimioluminiscencia de azufre (SCD), el fotométrico de llama (FPD), la captura de electrones (ECD), la espectrometría de masas (MSD) , la conductividad térmica (TCD), y el detector de ionización de llama (FID). Se encontró que el detector SCD tiene el mejor rendimiento global, indicando que bajas cantidades (picogramos) de azufre se pueden detectar con precisión y el rango dinámico lineal es más de cinco órdenes de magnitud. Después de la optimización de la metodología analítica, concluyó que la respuesta de este detector es independiente para cada compuesto; mientras que los otros detectores, incluyendo el FPD y ECD, tienen respuestas que dependen, más o menos, de los compuestos involucrados.^[20]

La determinación de la concentración de CO_2 y H_2S usando GC nos permitirá brindar datos más confiables para un control adecuado de la corrosión a nivel de ductos. Esta labor es especialmente importante en la industria del GN. En la literatura se pueden encontrar modelos experimentales de corrosión que se basan en la concentración de CO_2 y/o H_2S en la fase gaseosa, la presión y temperatura del sistema y la presencia de sólidos; de ahí que una de las necesidades principales es la de conocer esta concentración ya que permitirá crear modelos de corrosión adecuados para el GN. ^{[8][9]}

Se ha comprobado que con el aumento en la concentración de H_2S y CO_2 , así como, el de la presión y de la temperatura; incrementan la velocidad de corrosión y la velocidad del gas. Todo ello hace que la superficie del metal sea más susceptible a la corrosión localizada; fenómeno que puede llegar incluso hasta que se produzca una falla catastrófica en el ducto de transporte, lo cual estaría asociado a evidentes riesgos para las personas, el medio ambiente y altos riesgos económicos y financieros^[7].

En la presente tesis, específicamente, se usa las normas ASTM e ISO, debido a que la Norma Técnica Peruana (NTP) las toma como referencia y han sido establecidas por el INACAL; son de mayor uso y entre ellas mantienen un sólido liderazgo en la definición de los materiales y métodos de prueba en casi todas las industrias, entre ellas las industrias petrolera y petroquímica. Existen normas de referencia como GPA y API y que en el presente trabajo no han sido aplicados.

Así mismo, en Latinoamérica se conocen ejemplos de cómo se debería realizarse el monitoreo del contenido de CO_2 así como el de H_2S . Su normativa hace referencia a las especificaciones de calidad a los cuales se someten algunos de estos países, los que están contenidos en las normas mencionadas previamente tales como ISO, ASTM o GPA, entre otros y que son citados a continuación^[14]:

Tabla N° 03: Especificaciones de calidad del GN en Argentina.

**ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DEL GAS NATURAL –
ARGENTINA – Res. ENARGAS 622/98**

ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DEL GAS NATURAL Contenidos máximos de:	ESPECIFICACIONES BASICAS	METODO DE CONTROL
Vapor de agua (H_2O)	65mg/m ³	ASTM D 1142 ⁽⁵⁾
Dióxido de Carbono (CO_2)	2.5 % molar ⁽²⁾	ASTM D 1945 GPA 2261
Nitrógeno (N_2)	No especifica	
Total de Inertes	4.5 % molar ⁽²⁾	ASTM D 1945 GPA 2261
Oxígeno (O_2)	0.2 % molar	ASTM D 1945 GPA 2261
Sulfuro de Hidrógeno (SH_2)	3mg/m ³	GPA 2377 ⁽⁵⁾

Tabla N° 04: Especificaciones de calidad del GN en Brasil.

**ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DEL GAS NATURAL – BRASIL
– PORTARIA ANP 41/98**

ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DEL GAS NATURAL Contenidos máximos de:	ESPECIFICACIONES BASICAS	METODO DE CONTROL
Vapor de agua (H ₂ O)	-45° C a 1atm ⁽¹⁾	ASTM D 5454
Dióxido de Carbono (CO ₂)	2 % volumen	ASTM D 1945 ISO 6974
Nitrógeno (N ₂)	No especifica	
Total de Inertes	4 % volumen	ASTM D 1945 ISO 6974
Oxígeno (O ₂)	0.5 % volumen	ASTM D 1945 ISO 6974
Sulfuro de Hidrógeno (SH ₂)	20mg/m ³	ASTM D 5504 ISO 6326-3

Tabla N° 05: Especificaciones de calidad del GN en Bolivia.

**ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DEL GAS NATURAL –
BOLIVIA – YPFB**

ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DEL GAS NATURAL Contenidos máximos de:	ESPECIFICACIONES BASICAS ⁽¹⁾	METODO DE CONTROL
Vapor de agua (H ₂ O)	95mg/m ³	ASTM D 1142
Dióxido de Carbono (CO ₂)	1.5 % volumen	ASTM D 1945
Nitrógeno (N ₂)	2 % volumen	ASTM D 1945
Total de Inertes	3.5 % volumen	ASTM D 1945
Oxígeno (O ₂)	0.2 % volumen	ASTM D 1945
Sulfuro de Hidrógeno (SH ₂)	5mg/m ³	ASTM D 2385

Tabla N° 06: Especificaciones de calidad del GN en Australia y Nueva Zelanda.

	AUSTRALIA ⁽²⁾			NUEVA ZELANDA
Especificaciones de Calidad del Gas Natural	Western Australia GGT	Western Australia Alinta	Tenneco Pipeline Trans.	NZS 5442
Oxígeno (O ₂)	≤ 0.2% Vol.	≤ 0.2% Vol.	≤ 0.2% Vol.	≤ 0.1% Vol.
Nitrógeno (N ₂)	No especifica	No especifica	No especifica	No especifica
Dióxido de Carbono (CO ₂)	≤ 3.6% Vol.	≤ 4% Vol.	≤ 3% Vol.	No especifica
Total de Inertes (CO ₂ +N ₂)	≤ 7% Vol.	≤ 5% Vol.	No especifica	No especifica
Sulfuro de Hidrógeno (H ₂ S)	≤5mg/m ³	≤2mg/m ³	≤11.5mg/m ³	≤5mg/m ³

Tabla N° 07: Especificaciones de calidad del GN en Canadá y Europa.

	CANADA	EUROPA
Especificaciones de Calidad del Gas Natural	NOVA Corp. of Alberta	Gaz de France ⁽³⁾
Oxígeno (O ₂)	≤ 0.4% Vol.	≤ 0.5% Vol.
Nitrógeno (N ₂)	No especifica	Según la zona
Dióxido de Carbono (CO ₂)	≤ 2% Vol.	≤ 3% Vol.
Total de Inertes (CO ₂ +N ₂)	No especifica	No especifica
Sulfuro de Hidrógeno (H ₂ S)	≤23mg/m ³	≤7mg/m ³

5. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

5.1 Acontecimientos Referidos al Gas Natural

El químico flamenco van Helmont, en el siglo XVII, fue el primer científico que diferenció los conceptos de gas y aire e identificó, por primera vez, al dióxido de carbono. El nombre de Gas fue acuñada del latín chaos (espíritu o vapor enrarecido) y tratándose de un combustible, podría producir eventos catastróficos y caóticos, atribuibles sólo a hechos sobrenaturales.

En el año 600 a. c, los chinos al perforar pozos de agua salada para extraer sal, fueron los primeros en descubrir el GN al observar, a la salida de los pozos, un gas combustible que fue transportado utilizando tallos de bambú como tubería. Los griegos y los romanos conocieron de su existencia y lo usaron para mantener la llama eterna en sus ritos religiosos. Información adicional refiere que, entre 1400 y 1500, se encontró GN en las proximidades del Mar Caspio y en la ciudad de Grenoble, en Francia. Así mismo; durante estos mismos años, Leonardo Da Vinci desarrolló equipos de perforación similares a los empleados actualmente^[23].

El uso de GN en los Estados Unidos de América se remonta al año 1775; pero es el año 1815 en el que se realizó la perforación de un pozo de GN, en Nueva York.

En el Perú, los cronistas Pedro Cieza de León y el Padre José de Acosta en sus tradiciones orales de los años 1400 a 1600, contaban que frente a la isla de Tumbes, al norte del río Chira, existían tribus de indios que usaban el poder calorífico del gas para calentar sus alimentos y que además empleaban el petróleo para alquitranar sus sogas y aparejos, calafatear sus naves e impermeabilizar sus vasijas y los techos de sus casas. En los campos vecinos a Talara, ubicados en la costa norte del Perú, se explotaba petróleo desde 1860; siendo el Perú el primer país en iniciar esta actividad en América Latina. Talara fue la primera ciudad del Perú en usar redes de distribución de GN para consumo doméstico^[23].

En lo que a GN se refiere, el hito más importante para el país lo constituye el descubrimiento de los yacimientos de Camisea y para resaltar su importancia, se expidieron los reglamentos que regulan su extracción, transporte, distribución y comercialización, en el periodo 1994 a 1996^[1].

- **Definición de Gas Natural**

El GN es una sustancia de origen fósil, originada por la descomposición de materia orgánica atrapada en forma de estratos debajo de la superficie terrestre impidiendo su liberación a la atmósfera. En su mayor parte y dependiendo de la procedencia, está formado por, aproximadamente, 90% en volumen de metano y fracciones variables de hidrocarburos de mayor masa molar (etano, propano, butano, pentano y hexano principalmente) y otros gases como N_2 y CO_2 .

Entre otras definiciones, reportadas por la Literatura, figuran la de **ROJEY, 1997**, quién lo define como una mezcla de hidrocarburos: metano, etano, propano, butano y pentano, así como pequeñas cantidades de otros compuestos como dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y los elementos nitrógeno y helio. Todos ellos presentes, formando parte de depósitos naturales subterráneos, en fase gaseosa o en solución con petróleo.

CONSIDINE, 1987, define al GN como una mezcla de hidrocarburos conteniendo pequeñas cantidades de otros compuestos, existentes en fase gaseosa o en solución con petróleo, sometidos a las condiciones correspondientes de los depósitos naturales subterráneos en los cuales están ubicados. Entre los principales hidrocarburos, contenidos en la mezcla, se encuentran el metano, etano, propano, butano y pentano. Como gases acompañantes, se encuentran el CO_2 , el helio, el H_2S y el nitrógeno.

Según la Norma Técnica Peruana NTP 111.001. “**GAS NATURAL SECO. Terminología Básica**” define al GN como “Gas obtenido de fuentes subterráneas y que está formado por una mezcla compleja de hidrocarburos, principalmente metano, pero que generalmente también incluye el etano, propano e hidrocarburos más pesados en cantidades mucho menores. También están presentes, otros gases como el nitrógeno, algunos gases inertes, y dióxido de carbono; además de trazas de otros constituyentes” [21].

- **Composición del Gas Natural**

Debido a que la composición del GN depende de la geología, en todo el mundo existe una gran variedad de composiciones; razón por la que la determinación de

las concentraciones de los componentes principales, secundarios y trazas, se realiza de conformidad con las Normas Oficiales. De manera general, los componentes principales del GN, son los que se indican en la figura N°1.

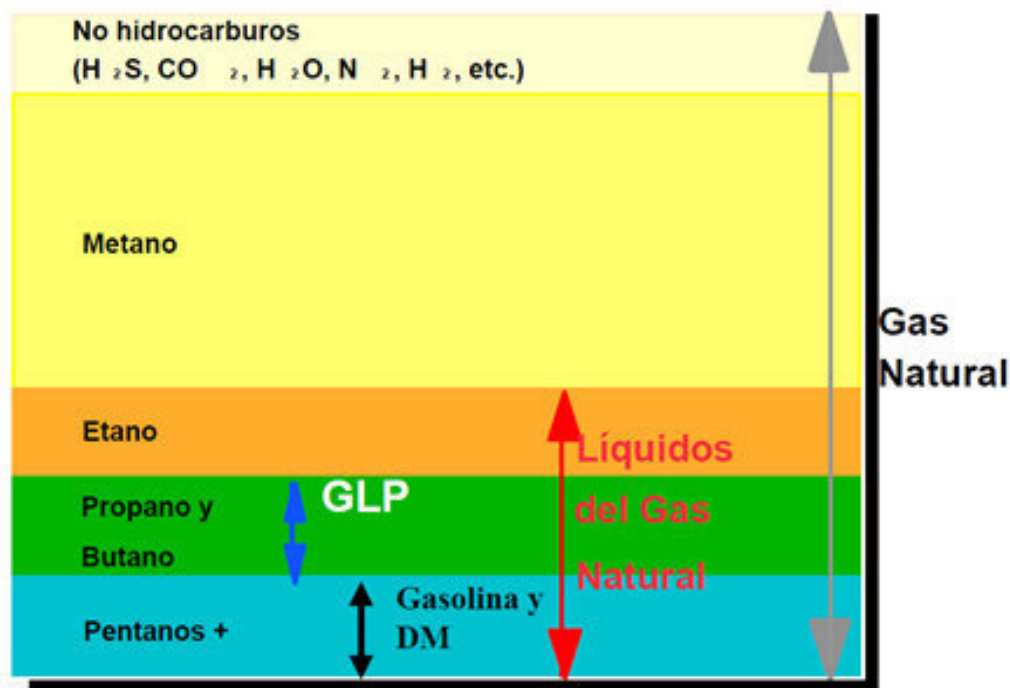


Figura N° 01: Constituyentes del GN de acuerdo a su ubicación.
Fuente: <http://www.perupetro.com.pe>

Camisea está conformada por los reservorios de San Martín, Cashiriari y Mipaya, y de acuerdo con los estudios, efectuados por Shell, estos yacimientos presentan en su composición: 82.8% de metano (CH_4), 8.65% de etano (C_2H_6), 3.19% de propano (C_3H_8), 1.38% de butano (C_4H_{10}), 3.02% de gasolina natural y el restante 0.96% de gases inertes ($\text{N}_2 + \text{CO}_2$)^[22], todos ellos reportados en la Tabla N° 03.

Tabla N° 08: Composición de los pozos de la reserva de Camisea

	San Martín	Cashiriari		Total
	Nia	Vivian	Nia	
Reservas Tera PC	3.1	3.6	5.5	12.2
Participación	25.4%	29.5%	45.1%	100.0%
Composición				
Nitrogeno	0.55	0.99	0.73	0.76
Anhidrido Carbónico	0.18	0.10	0.27	0.20
Metano	80.59	83.89	83.34	82.80
Etano	9.80	8.07	8.39	8.65
Propano	3.80	2.95	3.00	3.19
Butano	1.70	1.26	1.28	1.38
Gasolina Natural	3.38	2.74	2.99	3.02
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

Fuente: Espinoza, L., Camisea, 2000

Dependiendo de su ubicación y su composición, existen diversas clasificaciones para el GN. De acuerdo a su ubicación en el subsuelo, se puede clasificar como:

- **Gas Asociado:** Es aquel que se encuentra en contacto y/o disuelto en el crudo del yacimiento. Este, a su vez, puede ser clasificado como gas de casquete (libre) o gas en solución (disuelto) y se encuentra como gas húmedo amargo.
- **Gas No Asociado:** Es aquel que encontrándose en el yacimiento no contiene crudo; pero se encuentra a las condiciones de presión y temperatura originales y puede hallarse como gas húmedo amargo, húmedo dulce o seco.

Por su contenido y composición, el GN da lugar a otro tipo de clasificación, como:

- **Gas Rico (húmedo):** Es aquel a partir del cual se puede obtener cantidades apreciables de hidrocarburos líquidos (C_3+), bastante utilizados en petroquímica y en la elaboración de la gasolina natural.

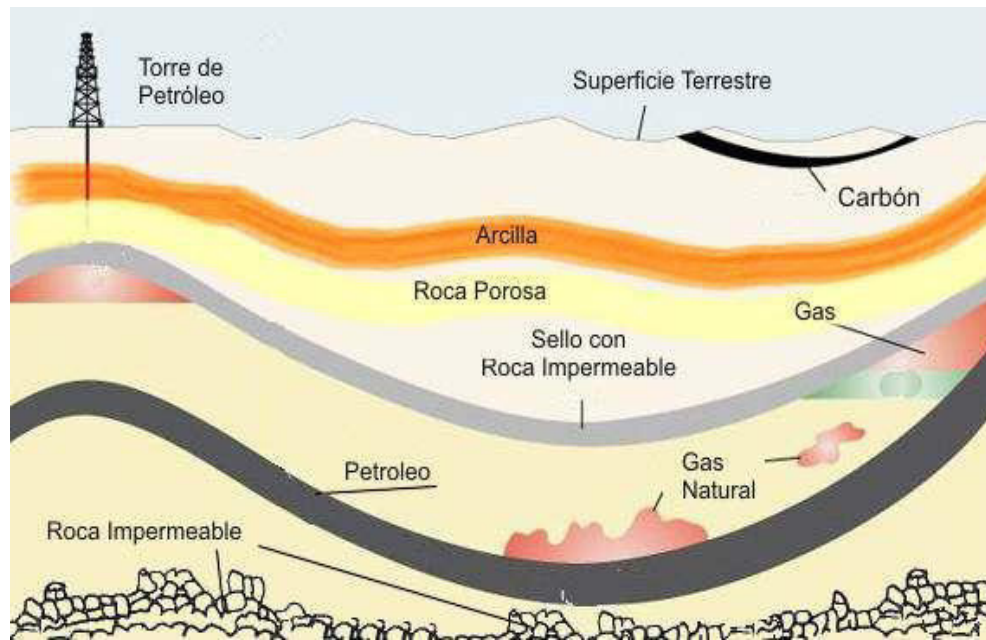


Figura N° 02: Ambientes que forman parte del entorno de los depósitos de GN.

Fuente: http://www.portalplanetasedna.com.ar/gas_natural1.htm

- **Gas Pobre (seco):** Formado prácticamente por metano (85 % - 90%), se utiliza directamente como combustible, en mantenimiento de presión de yacimientos, o también en la producción de hidrógeno.
- **Gas Condensado:** Es una mezcla, asociada, de hidrocarburos gaseosos y líquidos, que se encuentran en yacimientos de gas condensado.
- **Gas Agrio:** Se identifica así, como aquel que contiene impurezas de H_2S y CO_2 los cuales son altamente corrosivos.
- **Gas Dulce:** Es aquel que no contiene o contiene trazas de H_2S y CO_2 .



Figura N° 03: Origen del GN en el subsuelo.

Fuente: <http://www.osinerg.gob.pe>

• **Propiedades del Gas Natural**

El GN es comprensible, es decir puede sufrir un cambio relativo de volumen frente a una variación de la presión, un volumen de gas comprimido tiene mucha energía almacenada debido al trabajo ejecutado en comprimirlo y esta energía existe en tal forma que puede libertarse repentinamente.

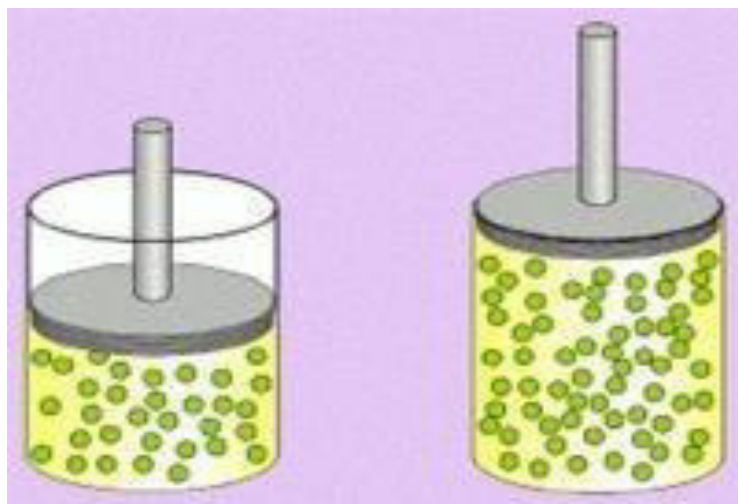


Figura N° 04: Compresibilidad y expansibilidad del GN.

Fuente: <http://depa.fquim.unam.mx>

El GN es expansible, al comprimirse genera gran cantidad de energía en forma de calor y al expandirse absorbe el calor, al aplicar calor al GN se genera una expansión, un recipiente cerrado que contenga GN bajo presión, al calentarse tendría aumentos de presión a medida que el gas se comprime dentro de un espacio más pequeño. ^[25]

El petróleo y el GN tuvieron su origen en sedimentos saturados con agua salada, de allí que el gas natural contiene vapor de agua aproximadamente el 20% del espacio total que ocupa los pozos de una formación, claro que este porcentaje depende de la presión del gas en el yacimiento, cualquiera que sea la presión, el gas está saturado con vapor de agua.

El GN forma hidratos, al principio se creía que los hidratos eran resultado del congelamiento del agua que contenía el gas pero se ha encontrado que el agua con algunos vapores de hidrocarburos se combinan para formar sustancias de apariencias de nieve, llamados hidratos bajo ciertas presiones.

Tabla N° 09: Puntos de ebullición de los componentes gaseosos.

PUNTOS DE EBULLICIÓN DE GASES				
Estado bajo presión atmosférica	Gr. Esp. (aire-l)	Gr. Esp. (agua-l)	Punto de ebullición	Peso Lbs/gal.
Metano gas	550	-----	258 oF	----
Etano gas	1037	-----	127.5 oF	----
Propano gas	1521	510	43.9oF	4.25
Butano gas	2004	584	31.1Of	4.86

Fuente: Nelson W.L. 1958

Bajo las temperaturas comunes que existen en un clima templado ninguno de estos cuatro hidrocarburos mencionados se encuentran en forma líquida excepto cuando se someten a una presión mayor que la atmosférica. ^[25]



Figura N° 05: Hidratos de metano en el GN.

Fuente: <http://espanol.cntv.cn>

5.2 Dióxido de carbono y Sulfuro de hidrogeno en gas natural:

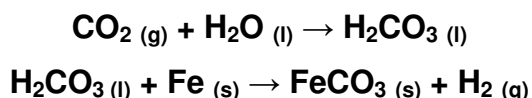
El GN posee generalmente impurezas o contaminantes como nitrógeno (N_2), dióxido de carbono (CO_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S) y agua. El N_2 es un gas inerte que solo afecta el poder calorífico del GN y también, lógicamente, el costo de transporte. Mientras que el CO_2 y el H_2S , forman soluciones ácidas en presencia del agua contenida en el GN. Una de las principales consecuencias de la presencia de los gases ácidos en el GN es la corrosión. Proceso, que ocurre principalmente por la presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S), y dióxido de carbono (CO_2). Además de la presencia de agua (H_2O). Estos componentes provocan corrosión dentro de cualquier instalación. Sobre todo si es una tubería de acero, como es el caso de los gasoductos en la cual predomina el hierro en forma metálica (Fe). Esta no es la forma natural del hierro, las formas naturales son del tipo Ferroso (Fe^{+2}) y Férrico (Fe^{+3}). Luego como es natural al buscar el hierro su forma natural se produce corrosión, reacción que es catalizada, por la presencia de gases ácidos y agua. ^[14]

En general, se puede señalar que las corrientes con alta relación de H_2S/CO_2 son menos corrosivas que las relaciones menores.

Además de su acción corrosiva sobre el material de la tubería (en combinación con el agua líquida), el dióxido de carbono actúa como un producto inerte, reduciendo el contenido calórico del GN en su utilización como combustible.

En la corrosión carbónica, como en toda aquella de tipo electroquímico, la existencia de agua libre es una condición necesaria, siendo tanto la cantidad como la calidad (contenido de sales) factores determinantes del nivel de corrosión. Por ello es la importancia de una buena deshidratación. [26]

La acción corrosiva del dióxido de carbono se puede expresar químicamente de la siguiente manera:



La experiencia de campo realizada a nivel mundial indica que para presiones parciales del CO_2 menores de 30 psi no se produce corrosión, a mayores presiones aumenta la posibilidad de producirse corrosión:

Presión parcial del CO_2 > 30 psi → Presencia de corrosión.

Presión parcial del CO_2 3 a 30 psi → Corrosión probable.

Presión parcial del CO_2 < 3 psi → No hay corrosión.

5.3 Cromatografía de Gases

La cromatografía tuvo sus inicios a mediados del Siglo XIX con el desarrollo de una metodología para la separación de anilinas, dada por F.F. Runge quien utilizó papel de filtro y un solvente para lograr la separación de varios colorantes. Runge tomó como base la afinidad del color/papel y la diferencia de peso molecular. Esta técnica es ampliamente conocida y se denomina cromatografía de papel.

En el año 1906 Tsvet, considerado como el padre de la cromatografía en columna, mostró el uso de columnas empacadas con un adsorbente (inulina) para separar pigmentos vegetales (extracto de éter de petróleo con clorofilas, donde las clorofilas *a* y *b* se separan). A este procedimiento se le denominó cromatografía de tintas, donde los componentes adsorbidos se eluyeron en la corriente del líquido móvil y pudieron colectarse al final de la columna. Tsvet probó 120 mezclas adsorbentes, logrando separar carotenoides y xantófilas

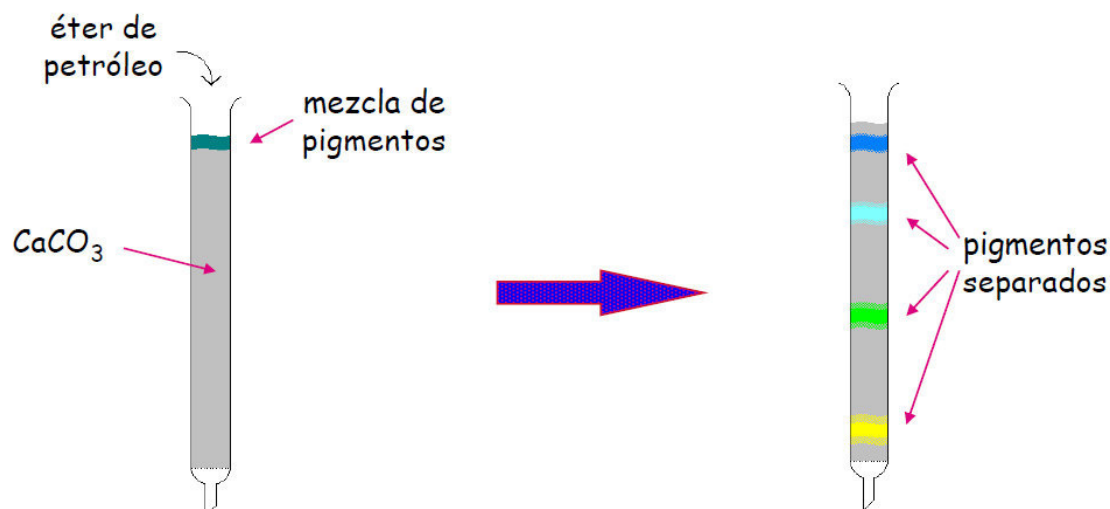


Figura N° 06: Columnas de Separación cromatografía

Fuente: <http://slideplayer.com.br/slide/289119/>

En los años 40, Martín y Synge desarrollaron la cromatografía de reparto, una técnica de separación, que entre otros usos permitía separar los aminoácidos de las proteínas, algo que revolucionó la química analítica y les permitió obtener el Premio Nobel de Química de 1952.

En 1952, Martín y James empleaban una bureta automática para detectar y determinar los ácidos y bases. El primer cromatógrafo de gas sólo permitió la identificación de estos grupos funcionales y el verdadero potencial se pudo lograr con la publicación del primer cromatograma, en 1954, por Ray usando un detector de conductividad térmica. En 1955 aparecieron en el mercado los primeros instrumentos comerciales. Posteriormente, en 1971, Dabriola lo utilizó para separar metilaminas, aminas alifáticas y homólogos de piridina.

En las últimas décadas, han aparecido en el mercado instrumentos con muchos cambios y mejoras. Se hicieron habituales los integradores electrónicos y equipos de procesadores de datos basados en ordenadores. Los años ochenta introdujeron el uso de ordenadores para controlar la temperatura de la columna, el caudal y la inyección de la muestra. El desarrollo de instrumentos de muy alto rendimiento a un costo moderado incluyen columnas abiertas que son capaces de separar una multitud de analitos en tiempos relativamente cortos^[27].

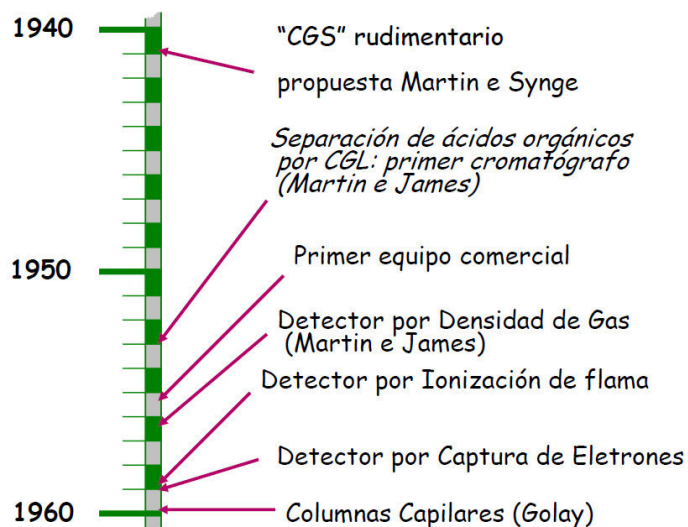


Figura N° 07: Esquema de evolución histórica de la cromatografía.

Fuente: <http://sgpwe.izt.uam.mx>

• Definición:

La IUPAC mediante su Unidad de Química Analítica, nos sugiere la nomenclatura adecuada para Cromatografía, la IUPAC define a la Cromatografía como:

“La cromatografía es un método físico de separación en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una que es estacionaria (fase estacionaria) mientras que la otra, (la fase móvil) se mueve en una dirección determinada”. ^[28]

• Tipos de cromatografía:

Existen diferentes tipos de cromatografías, las cuales se diferencian y dependen de las fases estacionarias (ya sea sólida o líquida), así como de la fase móvil (ya sea líquida o gaseosa), así podremos diferenciar diferentes tipos de cromatografía, donde sus nombres indican la naturaleza de las diferentes fases que la forman:

Cromatografía sólido-líquido: donde la fase estacionaria es un sólido y la móvil un líquido.

Cromatografía líquido-líquido: donde la fase estacionaria es un líquido que se encuentra anclado en un soporte sólido y la fase móvil es un líquido también.

Cromatografía líquido-gas: La fase estacionaria es un líquido de tipo no volátil que se encuentra impregnado en un sólido y la fase móvil es un gas.

Cromatografía sólido-gas: donde la fase estacionaria es un sólido y la fase móvil, como su nombre indica, es un gas. ^{[29] [28]}

	Naturaleza de fase estacionaria	
Naturaleza de fase estacionaria	Sólido	Adsorción
		Exclusión
		Cambio iónico
		Afinidad
	Líquido	Partición
Naturaleza de fase móvil	Líquido	Líquido-líquido ((partición)
		Líquido-sólido)adsorción, cambio iónico, exclusión, <i>Afinidad</i> .
	Gas	Gas-líquido (CGL)
		Gas-sólido (CGS)

Figura N° 08: Proceso de Separación mostrando fase móvil y fase estacionaria.

Fuente: <http://slideplayer.es>

Por otro lado, dependiendo del tipo de interacción que se consiga establecer entre los componentes de la mezcla, la fase móvil y estacionaria, podemos hablar de:

Cromatografía de adsorción: donde la fase estacionaria es un sólido de tipo polar, el cual es capaz de absorber a los diferentes compuestos de la mezcla a través de interacciones polares.

Cromatografía de intercambio iónico: La fase estacionaria es un sólido que lleva fijados distintos grupos funcionales ionizables, cuyas cargas se encuentran contrabalanceadas por distintos iones móviles que pueden ser intercambiados por los iones presentes en la fase móvil.

Cromatografía de exclusión: Se basa en la capacidad de materiales de porosidad controlada para separar los componentes de una mezcla de acuerdo al tamaño y forma de las moléculas.

Cromatografía de afinidad: se fundamenta en la especificidad de algunas macromoléculas biológicas. Éstas se unen específicamente a la fase estacionaria y para separar dicha macromolécula.

Cromatografía de reparto o partición: donde la separación se basa en las diferentes solubilidades de los componentes que conforman la mezcla en las distintas fases estacionarias, y móviles, que en este caso, son ambas líquidas. Cuando la fase estacionaria es menos polar que la fase móvil, esta se llamará cromatografía en fase inversa.^[28]

• Teorías del Proceso Cromatográfico

El proceso cromatográfico, es en realidad una compleja unión de diversos fenómenos tales como cinética, hidrodinámica, termodinámica, química de superficie y difusión.

Para la explicación de dicho proceso se han propuesto diversas teorías, que incluyen modelos matemáticos muy complejos para poder explicar el comportamiento de los solutos en las columnas cromatográficas.

Las teorías más estudiadas son la Teoría de los Platos Teóricos brindada por Martin y Synge en la década de XIX, la Teoría Cinética de Van Deemter, Zuiderweg, Klinkenberg y Sjenitzer y la Teoría Desarrollada por Golay para Columnas Capilares^{[30]y[25]}.

La teoría de los platos teóricos, plantea que una columna cromatográfica está formada por una serie de placas contenidas en la fase estacionaria. Esta teoría asume como constantes el volumen de la fase estacionaria, en cada placa, y el volumen de la fase móvil entre las placas; estando las dos fases por placa en equilibrio. Asume también que el valor del coeficiente de distribución es constante e independiente de la concentración del soluto. La desventaja de esta teoría se basa en muchas suposiciones y la falta de

conexión entre la eficiencia de la columna y las propiedades fisicoquímicas de la partícula.

La ecuación de esta teoría: [30] [28]

$$N=16(t_r/w)^2$$

N= número de placas teóricas, adimensional
 t_r = tiempo de retención de un compuesto, minutos
w= ancho del pico a media altura, minutos

La teoría cinética considera el comportamiento en un proceso cromatográfico en función de los factores cinéticos que intervienen:

- Las variaciones en las velocidades de flujo, debido a las diferentes vías que puede tomar el analito durante su traspase a través del empaque.
- La difusión axial o longitudinal del soluto en la fase móvil.
- Resistencia a la transferencia de masas entre la fase móvil y la fase estacionaria

La ecuación de Van Deemter:

$$\text{HETP o } H=A+B/u+Cu$$

HETP o h= altura equivalente a una placa teórica, milímetros.

$u= L/ t_{r \text{ aire}}$ promedio de la velocidad lineal, cm/seg

$A= 2\lambda d_p$ difusión aparente

$B= 2\gamma D_m$ coeficiente del término debido a la difusión molecular

$C= (8/\pi)(k'/[1+ k']^2)(d_p^2/D_s)$ coeficiente del término debido a la resistencia a la transferencia de masas

En la teoría para las columnas capilares se considera que la difusión aparente no contribuye de manera considerable al ensanchamiento de los picos en este tipo de columnas. El coeficiente que tiene relación con la difusión molecular tiene un valor de una unidad debido a que la distancia que recorre la partícula es igual a la longitud de la columna. El término relacionado con la transferencia de masas esta dado en función al diámetro de la columna, pues en este tipo de columna es más importante el tamaño de partícula de relleno. La ecuación de esta teoría es un caso particular de la ecuación de la teoría cinética, en este caso se omite el término A pues su valor es despreciable; se relacionan las magnitudes que caracterizan la geometría del soporte y el

término *C* se presenta de manera distinta pues en este tipo de columna es más importante la fase móvil que el tamaño de partícula^[30].

• Cromatografía de gases

En la revisión de la bibliografía especializada encontramos diversas definiciones de Cromatografía de Gases, tal como a continuación se muestra:

“La cromatografía de gases es un método físico de separación de componentes de una mezcla por medio de una fase móvil gaseosa a través de una fase estacionaria.” (Aquino Neto y Nunes, 2003)^[31].

“Esta técnica se basa en el principio de la diferencia en la velocidad de la migración del componente gaseoso a través de un medio poroso. La identificación de la composición existente de las fracciones se produce dentro de una pieza de equipo llamada cromatógrafo” (Vaz, Maia y Santos, 2008)^[31].

“La cromatografía gaseosa es un método de separación en el cual los componentes de una mezcla se reparten entre dos fases: la fase estacionaria (líquida), que posee una superficie de exposición muy grande y la otra, la fase móvil, que es un gas que circula en contacto con la fase estacionaria”. (Espinoza 2012)^[27]

Sin embargo ante varias definiciones, utilizaremos la definición planteada por las IUPAC que indica *“La cromatografía es un método físico de separación en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una que es estacionaria (fase estacionaria) mientras que la otra, (la fase móvil) se mueve en una dirección determinada”* (IUPAC, 1993)^[28].

La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido dispuesto sobre un sólido que actúa como soporte, de gran área superficial. La fase móvil es un fluido (puede ser gas, líquido o fluido supercrítico) que se usa como portador de la mezcla.

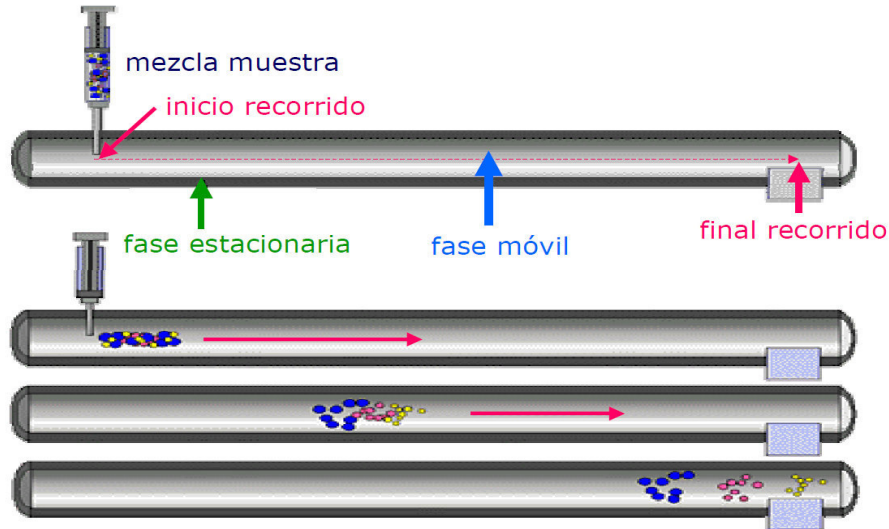


Figura N° 09: Fase móvil y fase estacionaria (proceso separativo)
Fuente: www.cib.espol.edu.ec

En la cromatografía ocurren dos fenómenos y son, prácticamente, los rectores del proceso de separación: la adsorción y la absorción.

La adsorción es la retención de una especie química en los sitios activos de la superficie de un sólido, quedando delimitado el fenómeno a la superficie que separa las fases o superficie interfacial. Esta retención superficial puede ser física o química. La adsorción depende de; la naturaleza de la sustancia adsorbida, la temperatura, la naturaleza y el estado de subdivisión del adsorbente y de la concentración^[50].

Se denomina **absorción** a la capacidad de retención de una especie química por parte de una masa, pudiendo formar mezcla o reaccionar químicamente con la misma^[50].

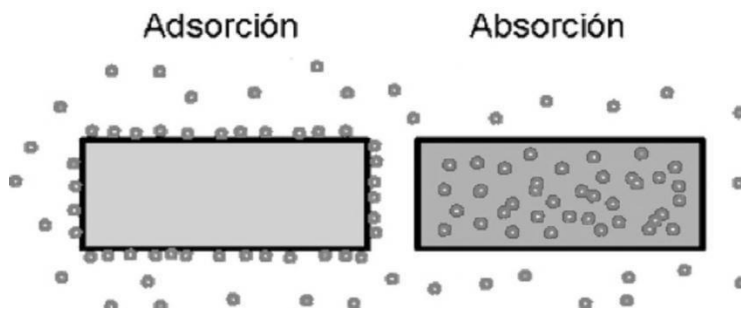


Figura N° 10: Diagramas del proceso de adsorción y absorción.
Fuente: <http://www.eltiempo.com>

5.3.1 Características de las muestras que pueden ser analizadas por Cromatografía de gases.

- Pueden analizarse gases, líquidos o sólidos.
- El Peso molecular del analito debe oscilar entre 2 a un aproximado de 400 unidades de masa. Valores mayores se alcanzan con técnicas especiales.
- Compuestos orgánicos en su mayoría o inorgánicos.
- La muestra debe ser volátil o debe poder ser transformada en volátil (requisito indispensable).

Ventajas de la Cromatografía Gaseosa.

- Es eficiente, permite alta resolución.
- No requiere gran cantidad de muestra.
- Alta sensibilidad, detecta ppm y ppb dependiendo del detector y su sensibilidad.
- Proporciona información para los análisis cualitativo y cuantitativo.
- Alta velocidad de análisis: un análisis completo puede realizarse en tiempos relativamente cortos.
- Buena exactitud.
- Fácil de usar.
- Usando las condiciones analíticas adecuadas se pueden hacer separaciones imposibles de realizar por otros métodos.

Limitaciones de la Cromatografía de Gas.

- La muestra debe ser volátil.
- No es aplicable a muestras termolábiles.
- Muestras “sucias” requieren de un filtrado previo.
- Se debe utilizar otro sistema de detección por ejemplo: Detector de masa (MS) para la confirmación de la identificación.

5.3.2. Cromatógrafo de gases

En el instrumento, fluye un gas inerte, desde un cilindro de gas y de manera continua, a través del inyector, la columna y el detector. La velocidad de flujo del gas transportador se controla para asegurar tiempos de retención reproducibles y minimizar las variaciones y ruidos en el detector. La muestra se inyecta manual o automáticamente en el inyector que se encuentra a alta temperatura donde se vaporiza y es transportada a través de la columna, en general de 15 a 150 metros de largo (variable), cubierta en la parte interior por una película de un líquido de alto punto de ebullición (la fase estacionaria).

El reparto de la muestra, entre la fase móvil y la estacionaria, se produce cuando los componentes individuales se separan de acuerdo a sus presiones de vapor y solubilidad relativa, en la fase líquida.

Después de la columna, el gas portador y la muestra pasan a través de un detector, donde se mide la cantidad de cada componente del analito y se genera una señal eléctrica. Esta señal se transmite a un sistema de registro e integración, el cual genera un cromatograma que representa un registro del análisis. En la mayor parte de los casos, el sistema integra automáticamente el área de cada pico, realiza los cálculos e imprime un reporte con los resultados cuantitativos y los tiempos de retención.

Inicialmente se utilizaron columnas empacadas, actualmente para la mayor parte de las aplicaciones de la cromatografía gaseosa, se prefiere utilizar columnas capilares que permiten obtener una resolución más eficiente^[32].

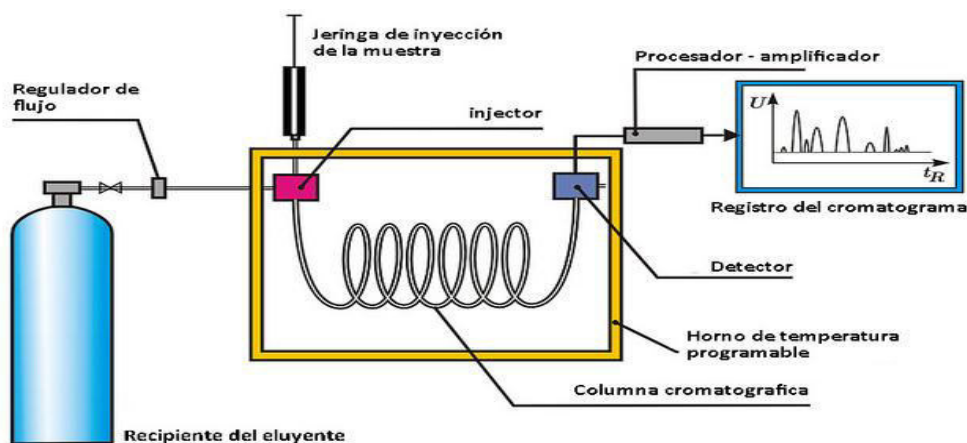


Figura N° 11: Diagrama de un Cromatógrafo de Gases.
Fuente: <http://www.datuopinion.com/cromatografo-de-gases>

- **Componentes de un Cromatógrafo de gases**

El Gas portador

La función principal del gas portador es transportar la muestra a través de la columna. Es la fase móvil, debe ser inerte en las condiciones usadas y no debe interaccionar químicamente con la muestra. Una segunda función es actuar como una matriz conveniente en el detector para la medida de los componentes en la mezcla.

Un gas portador debe reunir ciertas condiciones las cuales son:

- Debe ser inerte para evitar interacciones (tanto con la muestra como con la fase estacionaria).
- Debe ser capaz de minimizar la difusión gaseosa.
- Fácilmente disponible y puro.
- Adecuado al detector a utilizar.

La selección del gas portador dependerá fundamentalmente del tipo de detector utilizado. Los gases más utilizados son el nitrógeno (N_2), el helio (He), el argón (Ar) o el hidrogeno (H_2). De todos ellos, el que tiene la menor viscosidad es el H_2 , lo cual le provee un uso ventajoso en columnas capilares largas y que requieren flujos relativamente altos. De acuerdo a la curva de Van Deemter, la eficiencia de la columna se evalúa al relacionar la altura de plato teórico de la columna respecto de la velocidad de flujo linear de la fase móvil y en la figura N° 12 se observa que para el H_2 y N_2 es muy diferente^[32].

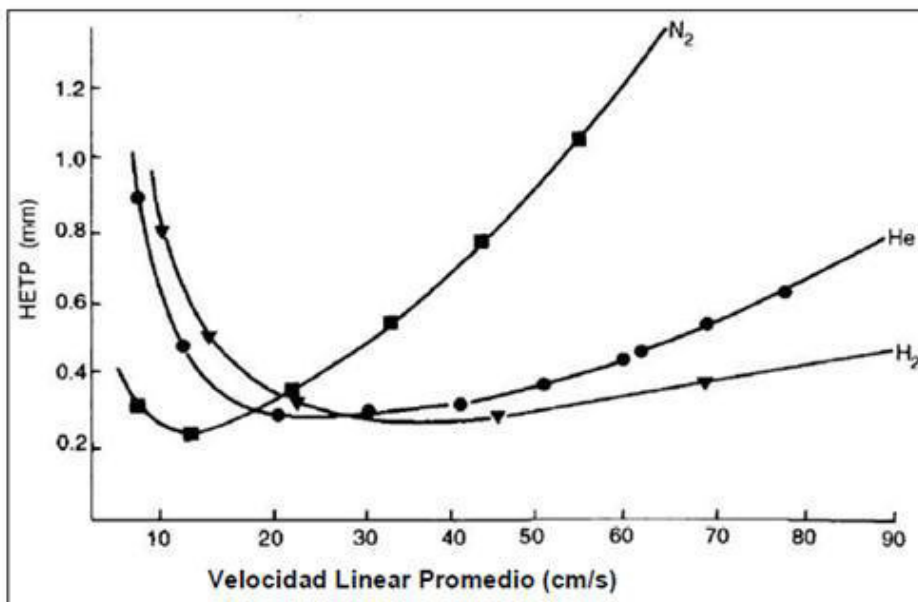


Figura N° 12: Perfiles de Van Deemter y altura efectiva de platos teóricos en función de la velocidad lineal promedio para H₂, He y N₂.

Fuente: <http://mazinger.sisib.uchile.cl>

Sistemas de control de flujo

El sistema de control de flujo está representado por los reguladores manométricos de dos etapas conectados a los cilindros del gas portador, necesarios para reducir la presión del cilindro desde aproximadamente 2500 psi a un nivel de 10 – 60 psi.

Para cromatografía gaseosa isoterma, la presión de entrada constante es suficiente para tener una velocidad de flujo constante, asumiendo que la columna produce una caída de presión constante.

Para cromatografía gaseosa en la que se utilizan programas de temperatura, aun cuando la presión de entrada de la fase móvil es constante, la velocidad de flujo disminuirá a medida de que la temperatura de la columna aumenta. Esta disminución de la velocidad de flujo es debida al aumento de la viscosidad del gas portador a temperaturas elevadas. En todos los cromatógrafos de temperatura programada, se debe utilizar un controlador diferencial de flujo que asegure una velocidad de flujo constante ^[27].

Sistemas de Inyección

La inyección de muestra es punto crítico, ya que se debe inyectar una cantidad adecuada, y debe introducirse de forma tal que sea rápida para evitar el ensanchamiento de las bandas de salida; este efecto se genera con elevadas cantidades de analito. El método más utilizado emplea una microjeringa para inyectar el analito en una cámara de vaporización instantánea. Esta cámara está 50 °C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil, y está sellada por una junta de goma de silicona llamada septa. Si es necesaria una reproducibilidad del tamaño de muestra inyectado se puede usar una válvula de inyección, donde la cantidad a inyectar es constante y determinada por el tamaño del bucle de dicha válvula ^[27].

El inyector es la puerta de entrada de la muestra en el cromatógrafo. Tiene como funciones el vaporizar y arrastrar a la cabeza de la columna la muestra a analizar junto con el gas portador. Las características de los inyectores así como la de los modos de inyección se diferencian según el tipo de columnas que se utiliza. ^[32]

Modalidad Split o con división

- La muestra se vaporiza en un inyector a elevada temperatura.
- La muestra vaporizada se divide por lo que sólo una parte determinada de la muestra entra a la columna para su separación.
- La relación normal de Split utilizada está entre 10:1 a 200:1.
- Es una forma de reducir el volumen de la muestra.
- No es adecuada para trazas.

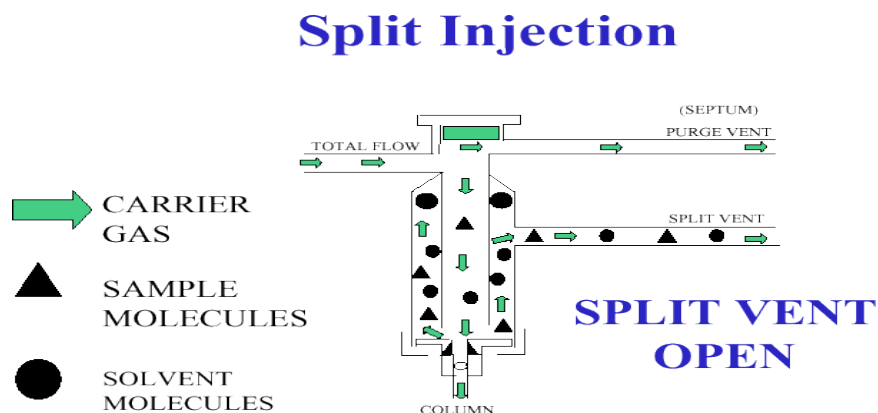


Figura N° 13: Inyección con división (Split)

Fuente: <http://www.sge.com>

Modalidad Splitless o sin división

Otra forma de inyectar la muestra para columnas capilares es la técnica de “splitless”, la cual es particularmente útil para muestras muy diluidas, dado que en este caso el sistema concentra la muestra en la entrada de la columna. ^[32]

Splitless Injection

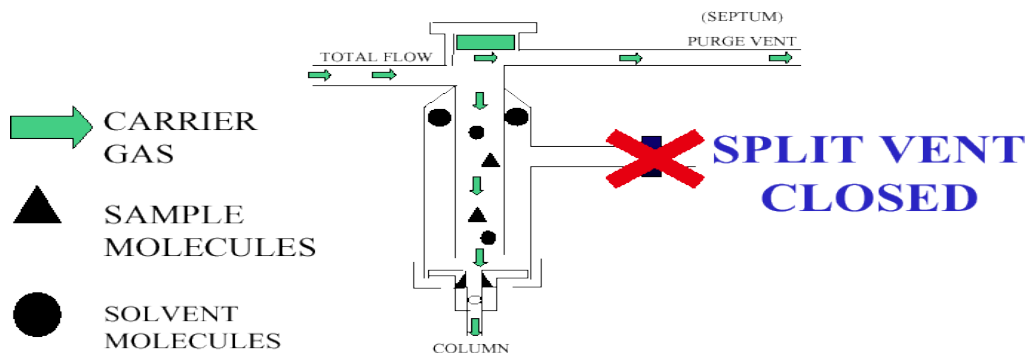


Figura N° 14: Inyección sin división (Splitless).

Fuente: <http://www.sge.com/support>

Modalidad On-column o dentro de la Columna

- La muestra es introducida directamente, por medio de una jeringa especial, en la columna, sin calentamiento previo o mezcla con el gas portador.
- Se utiliza básicamente para aquellos solutos que son termolábiles y para los que tienen puntos de ebullición altos.
- La zona de inyección se refrigera con aire. ^[27]

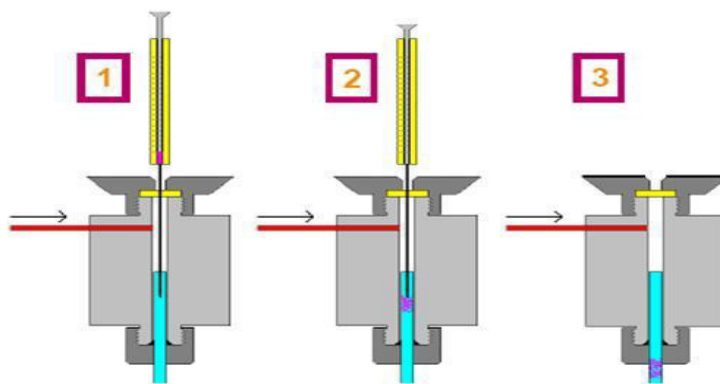


Figura N° 15: Inyección dentro de la columna (On-Column).

FUENTE: <http://fisica.laguia2000.com>

• Columnas y Tipos de Fases Estacionarias

Existen 2 tipos de columnas, las columnas empaquetadas o columnas de relleno y las columnas capilares. En las columnas empaquetadas, la fase estacionaria esta inmovilizada por la impregnación o por reacción química con el soporte poroso, mientras que en las columnas capilares una capa fina de fase estacionaria es depositada un enlace químico en la superficie interna de la columna.

a) Columnas de Relleno o Empacadas

Las columnas de relleno o empacadas consisten en unos tubos de vidrio, metal inerte a ser posible como el acero inoxidable, níquel, cobre, Aluminio o teflón, de longitud de 2 a 4 metros y un diámetro interno de unos pocos milímetros. El interior se rellena con un material sólido, finamente dividido para tener una máxima superficie de interacción y recubierto con una capa de espesores entre 50 nm y 1 μm .^{[34][36]}

El material de relleno ideal consiste en pequeñas partículas, esféricas y uniformes, con una buena resistencia mecánica, para tener una máxima superficie donde interaccionar la fase estacionaria y el analito. La superficie específica mínima ha de ser de 1 m^2/g .^[27]

b) Columnas Capilares

Las columnas capilares son de dos tipos básicos: las de pared recubierta (WCOT) y las de soporte recubierto (SCOT). Las WCOT están formadas por tubos capilares donde la pared interna se ha recubierto con una finísima capa de fase estacionaria.^{[34][36]}

Las columnas SCOT tienen en su parte interna una fina capa de material absorbente como el empleado en las columnas de relleno donde se ha adherido la fase estacionaria. Las ventajas de las SCOT frente a las WCOT es la mayor capacidad de carga de esta última, ya que en su fabricación se emplean mayores cantidades de fase estacionaria, al ser la superficie de intercambio mayor.

Las principales diferencias de las columnas capilares con respecto a las columnas empaquetadas son:

- El diámetro interno es mucho menor.
- Su longitud es significativamente mayor.

- Carecen de material de empaque.
- Tienen menor capacidad de carga.

Esto permite que los compuestos permanezcan mayor tiempo dentro de la columna, obteniéndose picos de excelentes formas y muy definidos. Además se obtiene mayor sensibilidad al ser los picos más estrechos. ^{[36] [27]}

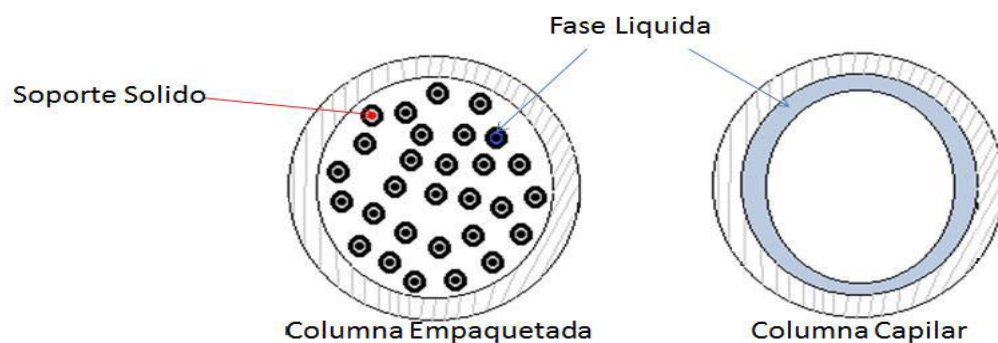


Figura N° 16: Tipos de columnas cromatográficas.

Fuente: <http://gcailin.blogspot.com/>

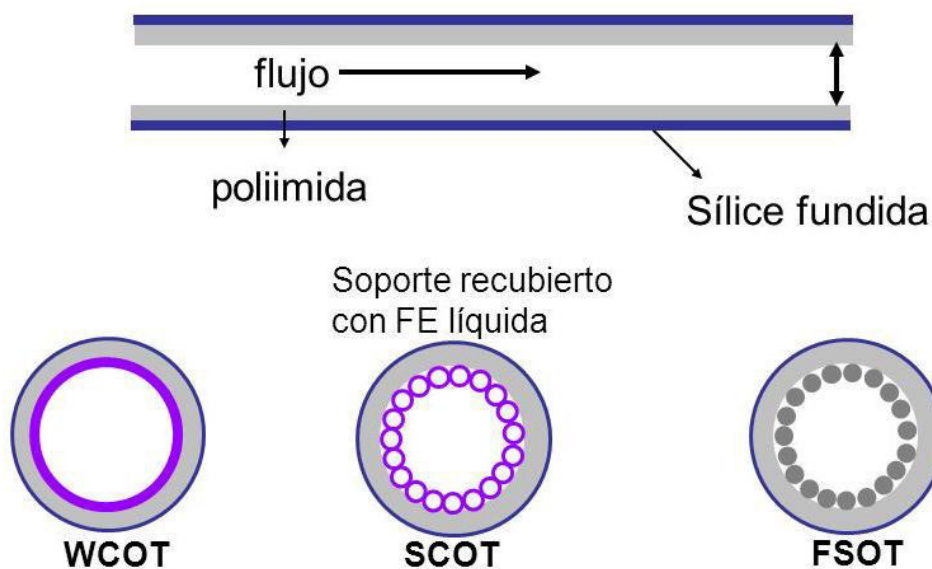


Figura N° 17: Tipos de columnas capilares

Fuente: <http://slideplayer.es/slide/154859/>

- **Horno**

La temperatura de la columna es una variable importante que para un trabajo preciso ha de regularse a las décimas de grado, por ello la columna normalmente se introduce dentro de un horno termostatzado^[28]. La temperatura óptima de la columna depende del punto de ebullición de la muestra y del grado de separación requerido. Para muestras con un amplio intervalo de ebullición, a menudo es conveniente emplear una programación de temperatura, con lo que se aumenta la temperatura de la columna bien de forma continua bien por etapas, al mismo tiempo que tiene lugar la separación. En la Figura N° 18 se muestra el efecto de la temperatura en el GC ocasionada por la programación de temperatura

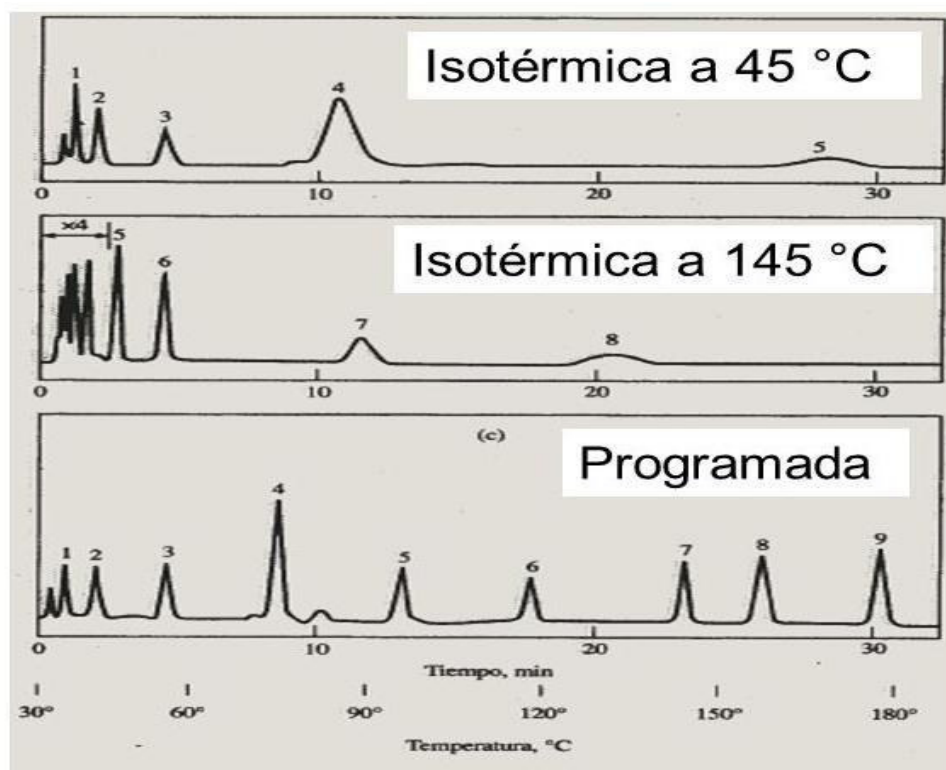


Figura N° 18: Efecto de la temperatura en Cromatografía de Gases.
Fuente: <http://slideplayer.es>

Las columnas cromatográficas se enrollan y sujetan en una canasta que se monta en el interior de un horno. El horno de la columna debe poder ser calentado y enfriado rápidamente. Esto requiere de un sistema de flujo de aire

adecuado y bien diseñado. Los hornos se construyen usualmente con acero inoxidable delgado.

En general, la resolución óptima se asocia con una menor temperatura; sin embargo, la consecuencia de una reducción de temperatura es un aumento en el tiempo de elución, y por tanto del tiempo que se necesita para completar un análisis^[36].

- **Detector**

Es un dispositivo que pone de manifiesto el cambio en la composición del eluyente, a partir de sus propiedades físicas o químicas. Las características de un detector ideal son:^[28]

- Adecuada sensibilidad.
- Buena estabilidad y reproducibilidad.
- Una respuesta lineal para los analitos que se extienda a varios órdenes de magnitud.
- Un intervalo de temperaturas de trabajo comprendido desde la temperatura ambiente hasta 400°C.
- Un tiempo de respuesta corto.
- Alta fiabilidad y manejo sencillo.
- No destructivo de la muestra.

Los detectores universales responden a la mayoría de los solutos; específicos-selectivos con respuesta a un grupo particular de sustancias.

I. Detector de Conductividad Térmica (TCD)

Consiste de dos celdas metálicas idénticas, cada una conteniendo un filamento de alambre de tungsteno o tungsteno con una lámina de oro. El efluente fluye a través de una celda y el gas portador (He o H₂) fluye a través de la otra. En un lado de la muestra el gas fluye por el filamento mientras que en el lado de referencia el gas puede pasar sobre el alambre del filamento y difundir a través de él. Los filamentos son calentados por una corriente eléctrica. La temperatura del elemento a sensar depende de la conductividad térmica del gas que fluye

alrededor. Cambios en la conductividad térmica, provocan un incremento en la temperatura del elemento el cual está siendo monitoreado como un cambio en la resistencia.

Dos pares del TCD son utilizados en cromatógrafos de gases, un par localizado en la salida de la columna para detectar los componentes separados mientras van saliendo, y el otro par localizados antes del inyector o en una columna de referencia, separando las resistencias de los dos pares y están acomodados en un circuito de puente. ^[34]

Para obtener un máximo de sensibilidad, la temperatura del filamento es incrementada, la temperatura y la velocidad del flujo son disminuidas y se escoge un gas con mayor conductividad térmica.

Este es un método no destructivo dependiente de concentración, con selectividad universal. Su modo de detección es debido al cambio de resistencia del cable basado en la termoconductividad del gas cuando fluye a través de la columna^[36].

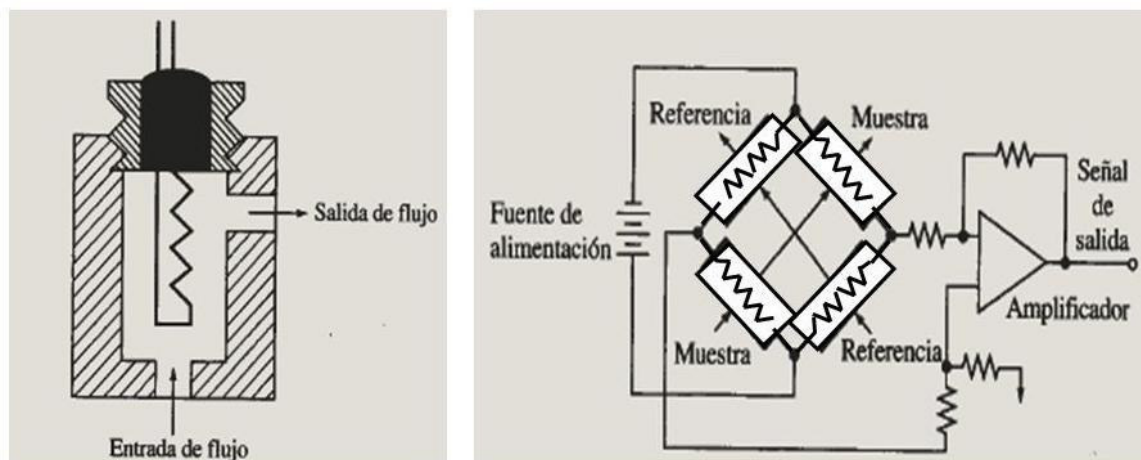


Figura N° 19: Diagrama del Detector de conductividad térmica.

Fuente: <http://slideplayer.es>

II. Quimioluminiscencia de Azufre (SCD)

La quimioluminiscencia se define como la emisión de radiación electromagnética (normalmente en la región del visible o del infrarrojo

cercano) producida por una reacción química. Como la intensidad de emisión es función de la concentración de las especies químicas implicadas en la reacción de quimioluminiscencia, las medidas de la intensidad de emisión pueden emplearse con fines analíticos. ^[20]

En quimioluminiscencia, la emisión de luz es causada por los productos de una reacción específica química, se basa en la reacción entre ciertos compuestos de azufre y el ozono. La intensidad de la fluorescencia resultante es proporcional a la concentración del compuesto de azufre. Este detector ha demostrado ser especialmente útil en la detección de compuestos tales como los mercaptanos, sulfuros, entre otros. En el detector de quimioluminiscencia del azufre el eluyente se mezcla con hidrógeno y aire, produciendo la combustión como en el detector de ionización de llama. Los gases así obtenidos se mezclan con el ozono, y se mide la intensidad de emisión resultante. El analizador de azufre utiliza un quemador dual para lograr la combustión a alta temperatura de los compuestos que contienen azufre para formar monóxido de azufre (SO). Un tubo fotomultiplicador detecta la luz producida por la reacción de quimioluminiscencia del SO con el ozono. Esto resulta en una respuesta lineal y equimolar sin interferencia de las matrices de muestra. ^[37]

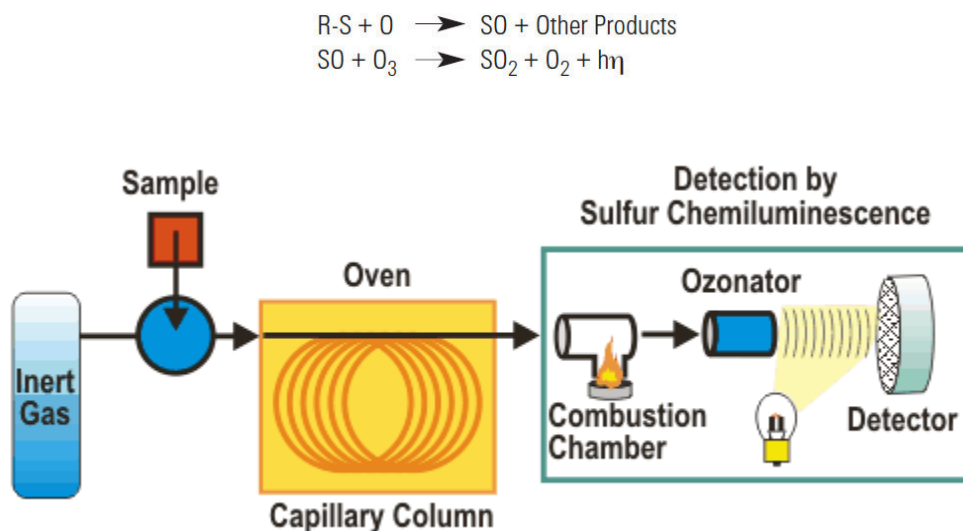


Figura N° 20: Diagrama de un GC con Detector de Quimioluminiscencia (GC-SCD)

Fuente: <http://www.galvanic.com/gas-chromatograph>

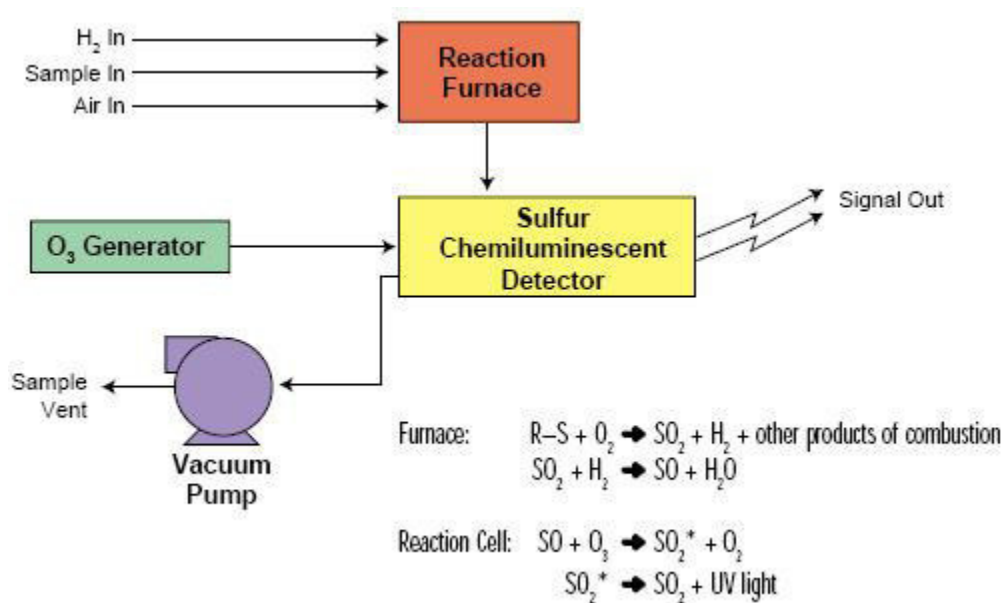


Figura N° 21: Reacciones químicas que ocurren en el Detector de Quimioluminiscencia (GC-CSD).

Fuente: <http://www.galvanic.com/gas-chromatograph>

Asimismo se debe indicar que existen variedades de detectores dependiendo de la necesidad y del tipo de matriz que acompaña al analito, como a continuación se muestra:

Tabla N° 10: Tipos de detectores de muestras más usados en GC.

Tipo de detector	Muestras aplicables
Ionización de llama (FID)	Hidrocarburos
Conductividad térmica (TCD)	Detector universal
Captura de electrones (ECD)	Compuestos halogenados
Espectrómetro de masas (MS)	Para cualquier especie
Termoiónica (TID)	Compuestos de nitrógeno y fósforo
Conductividad electrolítica	Compuestos que contienen halógenos, azufre o nitrógeno
Fotoionización	Compuestos ionizados por radiación UV
IR de transformada de Fourier (FTIR)	Compuestos orgánicos

5.4 Perfiles Analíticos

Los perfiles analíticos son los parámetros que muestran el funcionamiento de un cromatógrafo con un analito a condiciones específicas, estos parámetros son:

5.4.1. Constante de Distribución

La constante de distribución es la concentración de un compuesto en o sobre la fase estacionaria, dividida por su concentración en la fase móvil. Puesto que en cromatografía un compuesto puede estar presente en más de una forma (por ejemplo, formas asociadas y disociadas), las condiciones analíticas utilizadas aquí, se refieren a la cantidad total presente, sin tener en cuenta la existencia de varias formas. ^[28]

La constante de este equilibrio K se denomina, constante de distribución y se define como:

$$K = \frac{C_s}{C_M}$$

Donde C_s es la concentración molar de analito en la fase estacionaria y C_M es la Concentración molar de analito en la fase móvil.

5.4.2. La eficacia de la columna.

En la selección de una columna o fase estacionaria se pueden seguir algunos o todos de los siguientes criterios:

- Selectividad: determinar el tipo de interacción potencial entre el compuesto y la fase estacionaria.
- Polaridad: utilizar la fase estacionaria más no-polar que brinde las separaciones requeridas.
- Límites de temperatura: compuestos que tengan altos puntos de ebullición o pesos moleculares elevados requieren altas temperaturas de columna para evitar tiempos de retención muy largos.
- Capacidad: Las fases estacionarias similares en polaridad a los compuestos a separar, tienen mayor capacidad para esos compuestos.

- Sangrado: En general, las fases estacionarias no polares tienen menos sangrado. Compuestos con elevados punto de ebullición o peso molecular eluyen en zonas de alta temperatura donde el sangrado de la columna es más severo.
- Detectores selectivos: Se deben evitar las fases estacionarias que contengan especies o grupos funcionales que generen una fuerte respuesta a un detector selectivo.^[27]

5.4.3. Eficacia teórica (número de platos teóricos)

A medida que el soluto viaja en la columna, ocupa una zona al ensancharse. Esta dispersión lineal, representada por la varianza GL^2 , aumenta con la distancia recorrida. Cuando esta distancia vale L , que es la longitud de la columna, se plantea:

$$GL^2 = H \cdot L$$

Este enfoque conduce al valor de altura equivalente a un plato teórico H y una cantidad N de platos teóricos.

Entonces para todo cromatograma a partir de un pico de elución de un compuesto, se podrá calcular para el compuesto en cuestión la eficacia teórica N y deducir el valor de H sabiendo que

$$H = \frac{L}{N}$$

$$N = \frac{L^2}{GL^2}, N = \frac{T_R^2}{G^2}, N = 16 \left(\frac{T_R}{W} \right)^2 \quad \text{O} \quad N = 5.545 \left(\frac{T_R}{W_{0.5}} \right)^2$$

En el cromatograma, G representa la medida de anchura del pico 60,6% de una altura y T_R el tiempo de retención del compuesto; G y T_R deben medirse en las mismas unidades (tiempo transcurrido, distancias o volumen eluído si el caudal es constante^[27]).

5.4.4. Tiempo de retención (T'_R)

El tiempo de retención para cada compuesto, es el tiempo transcurrido después que se ha inyectado una mezcla en la columna, hasta que llega al detector. [33]

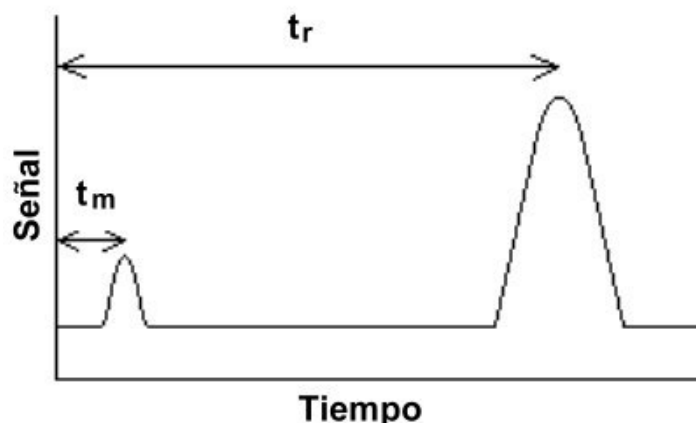


Figura N° 22: Tiempo de Retención de una mezcla inyectada en la columna

Fuente: <http://www.um.es/>

5.4.5. Factor de Capacidad

Es un parámetro (k') que se utiliza para describir las velocidades de migración de los analitos en las columnas y se interpreta considerando que mientras mayor sea el valor de este factor, menor es la velocidad de migración de los solutos en la columna. Para una especie A, el factor de capacidad k'_A se define como:

$$k'_A = \frac{K_A V_S}{V_M}$$

Donde K_A es la constante de distribución, V_S es el volumen de la fase estacionaria y V_M es el volumen de la fase móvil. [33]

5.4.6. Factor de Selectividad

El factor de selectividad α de una columna, es un término que define que tan selectiva es una columna para separar dos picos. Entonces el factor de selectividad de una columna para dos especies A y B se define como:

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A}$$

Donde k'_B es el factor de capacidad del compuesto B, que es el más retenido y k'_A es el factor de capacidad del compuesto A, que es el menos retenido.

Con esta definición α siempre es mayor que la unidad. [36]

5.4.7. Resolución de una Columna

La resolución R_S de una columna constituye una medida cuantitativa de su capacidad para separar dos analitos, en este término si se toma en cuenta el ensanchamiento de los picos, así que la magnitud de este valor si permite asegurar la separación de dos picos. [36]

$$R_S = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B}$$

Donde W_A y W_B son los anchos de banda de las bandas A y B respectivamente.

5.4.8. Análisis Cualitativo

Un análisis cromatográfico puede dar una amplia información cualitativa si se escoge el sistema de detección adecuado para determinar y evaluar los analitos separados, la mayoría de los laboratorios cuentan con cromatógrafos con sistemas de detección sencillos como el detector FID o el detector TCD. La única información cualitativa que pueden ofrecer estos sistemas es el tiempo de retención del analito, el cual, solo puede ser usado controlando bien las condiciones cromatográficas como: flujo, temperatura, tipo de fase estacionaria en el caso de gases o composición química de la fase móvil además de las otras variables mencionadas anteriormente. Además de que se debe tener conocimiento de los posibles compuestos de la muestra y una amplia variedad de patrones para realizar comparaciones. Sin embargo, se puede dar el caso que dos compuestos tengan el mismo tiempo de retención, lo que imposibilita su identificación. [35]

5.4.9. Análisis Cuantitativo

En GC, el análisis cuantitativo se basa en la comparación de la altura o del área del pico del analito, con la de uno o más patrones inyectados bajo las mismas condiciones cromatográficas. En la actualidad con el uso de sistemas de integración de área computarizados, la precisión es muy alta para el cálculo de área, sin embargo siempre es importante conocer otras herramientas a utilizar para calcular el área de una banda y en qué momento es mejor usar altura en vez de área por si llega a fallar el sistema computarizado. ^[36]

Para lograr un análisis cuantitativo de los componentes separados de una muestra existe una gran variedad de métodos de análisis entre los que se pueden mencionar:

1. Calibración absoluta
2. Método del estándar interno.
3. Normalización de área (con y sin factor de respuesta)

5.4.10. Calibración absoluta

Para realizar el cálculo de composición, se inyecta masas exactas del componente puro en el GC y se determina el área. Se realiza un gráfico relacionando el área de pico con la masa (Figura N° 23), se obtendrá entonces una curva de calibración que debe ser lineal y pasar por el origen.

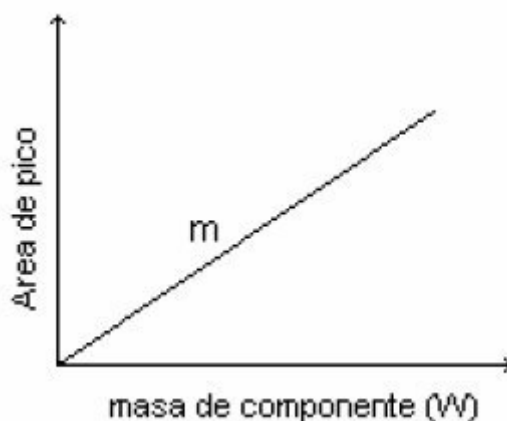


Figura N° 23: Relación del área de pico en función de la masa del componente.

La ecuación de esta curva vendrá dada entonces por

$$A = mW$$

Entonces se inyecta una masa exacta de la muestra (W_{inj}) y se determina el área del componente a analizar, por ejemplo el componente A, de la curva extrapolando la masa de A por $W_A = A_A/m$ y después se aplica la siguiente ecuación:

$$\%W_A = \frac{W_A}{W_{inj}} * 100$$

Las desventajas de este método son que la inyección de la muestra debe ser exacta y que las condiciones del sistema no deben cambiar de una inyección a la otra. Las inyecciones exactas se logran más con un sistema automatizado de inyección o con el uso de válvulas de inyección manuales de volúmenes exactos.

5.4.11 Método del estándar interno

Este método es conocido como calibración relativa o indirecta. Para ello, relación de masas conocidas de un patrón de la muestra y de un estándar deber ser preparadas e inyectadas al GC para luego determinar las relaciones de área. Estas relaciones de áreas son graficadas en función de la masa, como se muestra en la figura N°24 ^[35].

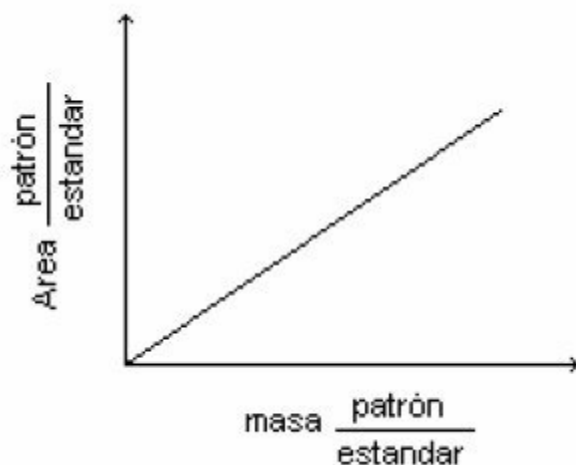


Figura N° 24: Relación del área del pico del estándar en función de su masa.

De esta curva se obtiene la ecuación lineal $y = mx$.

Entonces se adiciona una masa conocida del estándar interno a una masa conocida de muestra problema y esta mezcla se inyecta al GC. Del cromatograma se obtienen las áreas de analito y del estándar y luego con la ecuación de calibración y conociendo la masa del estándar se puede obtener la masa del analito en la muestra.

$$W_{analito} = \frac{Area_{patrón} * W_{estandar}}{m}$$

A partir de esta masa se puede calcular el % de este componente en la muestra cómo sigue

$$\%W_{analito} = \frac{W_{analito}}{W_{muestra}} * 100$$

La ventaja de este método es que es independiente del volumen de inyección de muestra, lo que es sumamente importante para aquellas técnicas cromatografías que utilizan un método de introducción de muestra no automatizado como por ejemplo el uso de jeringas de inyección en GC. [35][36]

5.4.12 Normalización de área

La normalización de área es un medio para establecer el porcentaje de cada componente en la muestra. Se calcula dividiendo el área de cada componente entre el área total y multiplicando por 100%, es decir:

$$\%A = \frac{Area\ de\ A}{Area\ total} * 100$$

Este término es independiente del volumen de inyección de muestra y debe cumplirse que todos los picos deben estar separados. Sin embargo, esta ecuación solo se puede aplicar para una serie homologa de compuestos de punto de ebullición muy parecidos y con similares respuestas del detector, algo más acorde con la realidad es usar el factor de respuesta. Sin embargo el factor de respuesta depende del tipo de detector utilizado el cálculo más sencillo se aplica para el

factor de respuesta cuando se utiliza en cromatografía de gases un detector de ionización a la llama y este es el que se explicara a continuación. [35][36]

Factor de Respuesta: Cada detector tiene su forma particular de respuesta para cada analito, es por ello, que la composición de cada compuesto en la muestra no se puede relacionar directamente a menos que se unifique la respuesta del detector para cada componente.

La respuesta es independiente de la temperatura, del flujo de gas del carrier y de la velocidad de flujo. Esto hace más sencillos los cálculos, ya que se puede realizar relaciones directas de peso de muestra, lo cual contribuye a que este sea el detector ideal para el análisis cuantitativo.

El cálculo de factor de respuesta se realiza experimentalmente de la siguiente forma. Se pesa una cantidad exactamente conocida del patrón del analito a estudiar, se determina su área en el cromatógrafo y luego se realiza el cálculo,

$$(F_R)_A = \frac{W_A}{A_A}$$

Así sucesivamente para todos los componentes en la muestra.

Una vez conocido el factor de respuesta de cada componente en la muestra, se puede realizar el cálculo de normalización de área con factor de respuesta

$$\%A_A = \frac{A_A * (F_R)_A}{\sum_n A_n (F_R)_n}$$

Es de hacer notar, que en algunos libros se utiliza el factor de corrección o la sensibilidad del detector para realizar estos cálculos, en ese caso observara las siguientes ecuaciones. [35][36]

$$(F_C)_A = \frac{A_A}{W_A}$$

5.5. Aseguramiento de la calidad

5.5.1. Estandarización

La estandarización de un método analítico consiste en verificar y documentar, la obtención de resultados precisos y exactos dentro de las especificaciones y parámetros de calidad previamente establecidos.

La estandarización de un método analítico es un proceso riguroso que dependiendo de la técnica analítica a la que pertenezca el método, la matriz, el analito, la cantidad de parámetros de la estandarización, y de la logística empleada para su desarrollo, puede requerir de un tiempo más o menos considerable. ^[38]

5.5.2. Validación

La validación de un consiste en desarrollar una metodología analítica, asegurándose que sea exacto, específico, reproducible y robusto, dentro de un rango establecido en el cual será determinado el analito. Algunos de los parámetros implicados en la validación de un método son: Linealidad, Sensibilidad, Limite de detección, Limite de cuantificación, precisión, Exactitud. ^[38]

5.5.3. Parámetros de calidad

Los parámetros de calidad son los criterios cuantitativos que se utilizan para decidir si un método es adecuado o no para resolver un determinado problema analítico. Son, por lo tanto los criterios que se utilizan en la validación de los métodos tales como la precisión, exactitud, sensibilidad, selectividad, linealidad, rango, límite de detección y límite de cuantificación. En la Tabla se observan diferentes parámetros de calidad de los métodos analíticos. ^{[38]y[39]}

Tabla N° 11: Parámetros de calidad de los métodos analíticos.

Característica	Parámetro de calidad
Precisión	Desviación estándar absoluta, desviación estándar relativa, coeficiente de variación, varianza.
Exactitud	Error relativo, error absoluto, porcentaje de recuperación
Sensibilidad	Pendiente de recta de calibrado
Selectividad	Coeficiente de selectividad

5.5.4 Exactitud

Expresa la cercanía de un resultado al valor verdadero (ISO 3534-1). La validación de un método busca cuantificar la exactitud probable de los resultados evaluando tanto los efectos sistemáticos como los aleatorios sobre los resultados.

La evaluación práctica de este parámetro se fundamenta en la comparación de la media de los resultados de un método con relación a valores conocidos, es decir, se determina contra un valor de referencia

Para calcular la exactitud se debe preparar por triplicado tres niveles de concentración diferentes. Con los datos obtenidos se realiza el cálculo de la desviación estándar y la exactitud (expresada como porcentaje de error); mediante la siguiente ecuación. ^[51]

$$\%E = \frac{\text{Dato Experimental} - \text{Dato Real}}{\text{Dato Real}} * 100$$

5.5.5. Precisión

Refleja la reproducibilidad de las medidas, es decir, la cercanía entre los resultados obtenidos entre sí. ^[36] Es el grado de concordancia entre ensayos independientes obtenidos bajo unas condiciones estipuladas ISO 3534-1:19932 Generalmente, la precisión de un método se expresa en términos de desviación

estándar (SD) o desviación estándar relativa en % (coeficiente de variación, RSD). La precisión de un método puede estimarse de varias formas:

- Repetibilidad instrumental: Grado de concordancia entre los resultados obtenidos cuando una misma muestra es analizada repetidamente por el mismo analista, en el mismo equipo y en un corto periodo de tiempo.
- Repetibilidad del método: grado de concordancia entre los resultados obtenidos cuando el método es aplicado repetidamente por el mismo analista, en el mismo equipo y en un corto periodo de tiempo.
- Precisión intermedia: grado de concordancia entre los resultados obtenidos cuando se realizan pequeñas variaciones en el laboratorio como distintos días, diferentes analistas o equipos.
- Reproducibilidad: grado de concordancia entre resultados obtenidos cuando el método es aplicado en distintos laboratorios.

Los estudios de precisión de un método analítico deben realizarse con un número suficiente de alícuotas que permita un cálculo estadístico correcto tanto de la desviación estándar como del coeficiente de variación. [38]

5.5.6 Selectividad o especificidad

La selectividad es uno de los aspectos más importantes de un método analítico y puede definirse como su habilidad para medir específicamente un analito en presencia de otros componentes que pueden formar parte de la muestra. La determinación de la selectividad de un método se lleva a cabo comparando los resultados de un análisis obtenido para una muestra que contiene los posibles componentes interferentes (impurezas, compuestos de degradación, componentes de la matriz) que podamos encontrar en la muestra real con los resultados obtenidos para una muestra sin interferentes . [38]

5.5.7 Limite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección (LD) se puede definir como la concentración más baja del analito presente en una muestra que puede ser detectable, pero no necesariamente cuantificable, en las condiciones experimentales de trabajo

El límite de cuantificación (LC) se puede definir como la concentración más baja del analito presente en una muestra que puede ser determinada con una precisión y exactitud aceptable en las condiciones experimentales de trabajo. ^[51]

Ambos se expresan en términos de concentración de analito en la muestra, y en un método instrumental se pueden determinar de varias formas. En algunos casos se determinan como la relación señal/ruido (S/R) obtenida entre resultados de muestras con concentraciones conocidas del analito y los resultados obtenidos en muestras blanco y se establece que el LD es la concentración que proporciona una relación S/R de 2 o 3 el LC es la concentración que proporciona una relación S/R de 10. En otros casos se estiman a través de la desviación estándar multiplicada por un factor de 10 proporciona una estimación de la señal mínima cuantificable. ^[38]

5.5.8 Linealidad y rango

La linealidad de un método analítico es su habilidad para proporcionar resultados mediante transformación matemática, proporcionales a la concentración de analito presente en la muestra dentro de un rango determinado. ^[36]

El rango de un método analítico puede definirse como el intervalo de concentraciones, en el cual se pueden realizar determinaciones del analito con adecuada precisión, exactitud y linealidad.

La linealidad de un método analítico se determina mediante el tratamiento matemático de los resultados obtenidos en el análisis de disoluciones patrón con diferentes concentraciones conocidas del analito incluidas en el rango.

El rango de un método debe ser comprobado realizando un estudio conveniente de precisión, exactitud y linealidad en los extremos del mismo. ^[38]

5.5.9 Distribución t de student

Es una distribución de probabilidad que evalúa la variación entre las variables de estudio mediante el coeficiente de correlación, cuando este es estadísticamente diferente de cero, para el caso en estudio se toma el t de tabla con una seguridad

del 95% y se trabaja con $n-2$ grados de libertad. Hipótesis planteadas para evaluar la metodología: ^[49]

- Intercepto (a): $H_0: a=0$ $H_1: a \neq 0$
- Coeficiente de correlación (r): $H_0: r=0$ $H_1: r \neq 0$
- Pendiente (b): $H_0: b=0$ $H_1: b \neq 0$

Tabla N° 12: Distribución de probabilidad t-student.

EVALUADORES	HIPÓTESIS	p	MODELO ESTADÍSTICO	gl	CRITERIO DE ACEPTACIÓN
INTERCEPTO	$H_0: a = 0$	0.05	$t_{a(\text{exp})} = a / s_{(a)}$	$n - 2$	$t_{a(\text{exp.})} < t_{(\text{tab.})}$
COEFICIENTE DE CORRELACIÓN	$H_0: r = 0$	0.05	$t_{r(\text{exp})} = \frac{(r (n-2)^{1/2})}{(1-r^2)^{1/2}}$	$n - 2$	$t_{a(\text{exp.})} > t_{(\text{tab.})}$
PENDIENTE	$H_0: b = 0$	0.05	$t_{(b)} (\text{exp}) = b / s_{(b)}$	$n - 2$	$t_{a(\text{exp.})} > t_{(\text{tab.})}$

5.5.10. Sensibilidad

Mide la capacidad de un método para distinguir pequeñas diferencias en la concentración del analito. Los factores que determinan la sensibilidad son la pendiente de la recta de calibrado y la precisión, de manera que si dos métodos tienen igual precisión será más sensible que tenga una recta con mayor pendiente, y si dos métodos tienen pendiente será más sensible el que presente mayor precisión. La sensibilidad de un método puede expresarme como: ^[36]

Sensibilidad de la calibración (m): es la pendiente de la recta de calibrado

Sensibilidad analítica (γ): se expresa como la pendiente de la recta de calibrado dividida entre la desviación estándar de las medidas (precisión).

La sensibilidad de calibración tiene la ventaja de que es independiente de la concentración. Sin embargo como tiene la desventaja de que no tiene en cuenta la precisión de las medidas. Por su parte, la sensibilidad analítica tiene la ventaja de ser insensible a los factores de amplificación. ^[38]

6. PARTE EXPERIMENTAL.

6.1 Equipos, materiales y gases auxiliares:

Equipos

- Detector de mezcla explosiva (explosímetro)
- Cromatógrafo de gases:
 - a) Agilent 6890N Network GC System con detector de Conductividad Térmica para determinar CO₂.
 - b) Agilent 7890A GC System con detector de Quimioluminiscencia (Sulfur Chemiluminescence 355), para determinar H₂S.
- Equipo de computadora compatible con Software de Control Chemstation.

Materiales:

- Cilindro Toma muestra para gas natural con recubrimiento de Sulfinert[®] de 1000 cm³ y para presión de trabajo máxima de 1800 psig.
- Cilindro Toma muestra para gas natural de 500 cm³ y para presión de trabajo máxima de 2500 psig.
- Juego de llaves de antichispa inglesas y fijas para ajuste de conexiones.
- Reguladores de presión de gas para monitorear la presión secundaria.
- Columna Cromatográfica Capilar Plot Q 15 m x 0.53 mm I.D. x 40 µm, Marca: Agilent J&W. Rango de Temperatura de trabajo: -60 °C a 270 °C.
- Columna Cromatográfica Capilar Plot Q 30 m x 0.53 mm I.D. x 40 µm, Marca: Agilent J&W. Rango de Temperatura de trabajo: -60 °C a 270 °C.
- Columna Cromatográfica Empacada Molsieve 30 m x 0.53 mm I.D. x 50 µm, Marca: Agilent J&W. Rango de Temperatura de trabajo: -60 °C a 300 °C.
- Columna Cromatográfica Capilar DB-1 40 m x 0.1 mm I.D. x 0.20 µm, Marca: Agilent J&W. Rango de Temperatura de trabajo: -60 °C a 325 °C.

Gases auxiliares: Portadores y otros aditivos.

- Gas Natural Patrón de composición definida según certificado, Marca: Gas and Supply.
- Sulfuro de Hidrógeno Patrón de composición definida según certificado, Marca: Airgas.
- Balón de Helio Grado UHP 5.0.
- Balón de Nitrógeno Grado UHP 5.0.
- Balón de Hidrógeno Grado UHP. 5.0
- Balón de Aire Sintético Grado UHP.
- Detector de fugas líquidos SNOOP®

6.2 Procedimiento experimental:

La determinación de H_2S y CO_2 en el GN mediante GC requiere de un buen muestreo, el cual constituye casi el 50% del resultado final. Asociado a ello se hace necesario un Cromatógrafo de Gases, adecuadamente calibrado y verificado. La metodología incluye un procedimiento de varias etapas y que son detalladas a continuación.

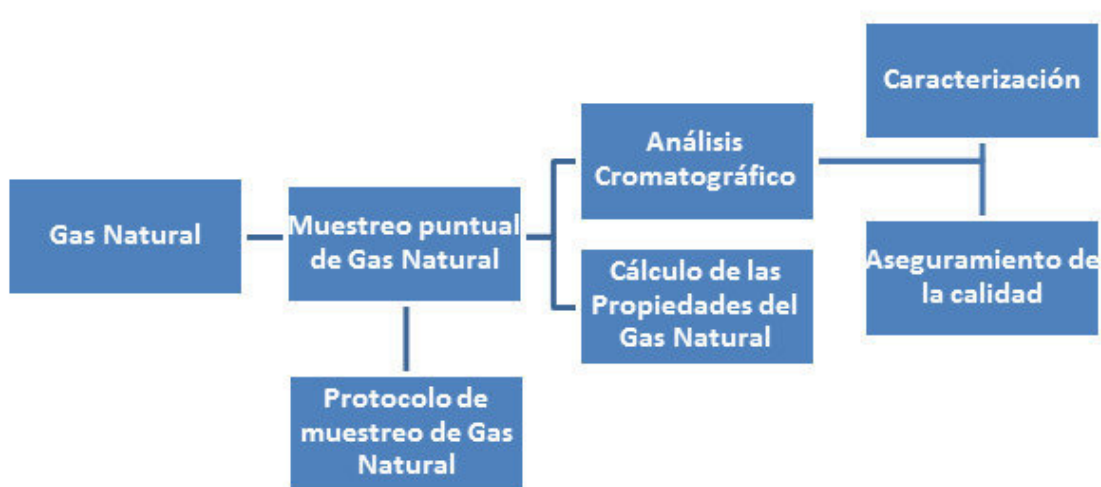


Figura N° 25: Diagrama del proceso para el análisis de CO_2 y H_2S .

- **Muestreo de Gas Natural:**

El muestreo es el proceso mediante el cual se toma una cantidad representativa de fluido, a partir de una corriente de GN que va pasando por el gasoducto, donde el procedimiento que se realiza está orientado al análisis posterior mediante GC. Es uno de los procedimientos más importantes en el aseguramiento metrológico, de él depende en gran medida la correcta medición de sus propiedades. Siempre es necesaria una toma de muestra que sea representativa es decir que tenga las mismas características de la fuente de muestreo, además de una adecuada instalación de los equipos y del operador que lo realice, independiente del método que se utilice.



Figura N° 26: Instalación de equipo de muestreo de GN



Figura N° 27: Instalación del punto de muestreo de GN.

Protocolo de Muestreo de Gas Natural:

- Preparación del material: Todo el material que se use para la toma de muestras deberá estar desengrasado, haber sido limpiado con Acetona y secado mediante corriente de nitrógeno.

La toma de muestras puede darse mediante dos sistemas:

- a) Toma de muestras "in situ" con cilindros de toma de muestras de GN.
 - b) Línea de transporte de GN conectada al Cromatógrafo.
- El principal objetivo es conseguir que la porción de GN a tomar sea representativa, pero dado que la toma de muestras presenta variedad de situaciones diferentes, debido a la pericia del personal que realiza el muestreo, las condiciones ambientales; se fijarán las condiciones más apropiadas y seguras para la toma de muestra.

- Los puntos de muestreo situados en las líneas de gas deberán estar provistos de una unión de acople rápido para poder acoplar los cilindros de toma de muestra.

La toma de muestra presenta las siguientes pasos:

- a) Acoplar el cilindro a la línea de GN.
- b) Abrir la válvula de entrada de GN al cilindro.
- c) Cuando la presión del GN en el cilindro iguale a la de la línea de gas, abrir la válvula de salida de GN del cilindro.
- d) La espera de unos segundos para que el GN efectúe un buen barrido en el interior del cilindro y cerrar la válvula de salida del cilindro.
- e) Repetir las operaciones "c" y "d" tres veces como mínimo.
- f) Cuando la presión del GN en el cilindro sea la misma que la de la línea, se cerrará la válvula de entrada del cilindro.
- g) Desacoplar el cilindro de la línea de gas.
- h) Obtenida la muestra se etiquetará para su perfecta identificación.

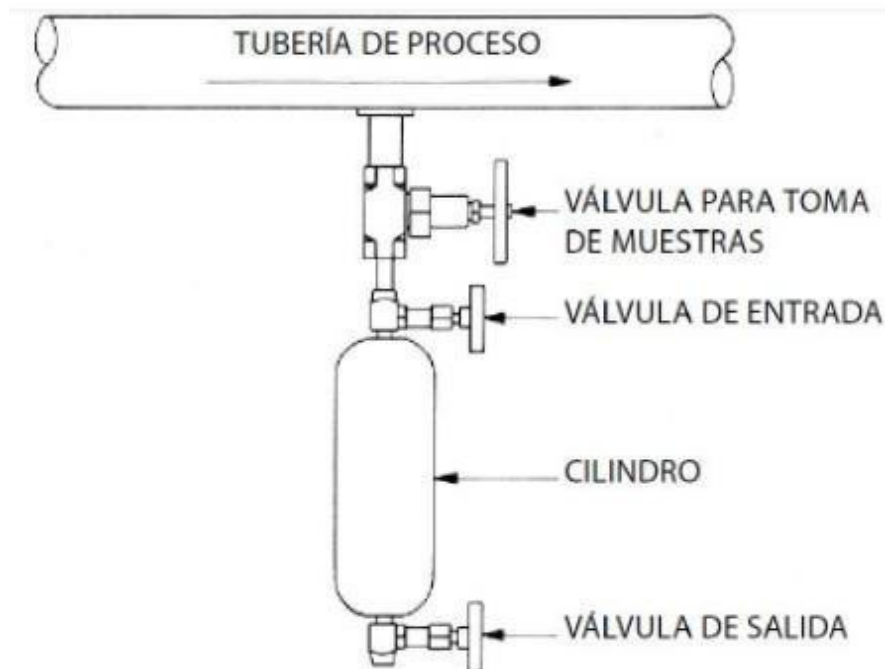


Figura N° 28: Diagrama de muestreo in situ.

Fuente: <http://es.scribd.com>



Figura N° 29: Instalaciones para el muestreo de GN.

• **Análisis Cromatográfico**

6.2.1 Revisión del funcionamiento del equipo

En el caso del GN se utiliza cromatografía gas – sólido. El GN fluye junto con la fase móvil gaseosa, generalmente Helio, a través de diferentes fases estacionarias sólidas que se encuentran dentro de las columnas cromatográficas. A medida que los diferentes componentes de la mezcla van siendo separados, pasan por un detector que genera una señal proporcional a la concentración del componente. Estas señales se grafican en forma de picos constituyendo lo que se denomina cromatograma. La cuantificación se basa en la comparación, ya sea de la altura o del área de los picos cromatográficos, producidos por los analitos respecto de aquellos producidos por uno o más patrones de calibración.

Para determinar el buen funcionamiento del equipo se siguen los siguientes pasos:

- Evaluación de posibles fugas en las conexiones y/o empalmes, para esto se agregó gotas de Solución detectora de fugas a las uniones del sistema de control de flujo.
- Determinación de flujo y control de la presión del gas nitrógeno, helio y aire.
- Instalación de las columnas para el Cromatógrafo para la separación respectiva.
- Acondicionamiento de la columna a una temperatura de 150 °C durante un tiempo de 4 horas, para evitar que impurezas de la columna afecten los resultados obtenidos al final del proceso.
- Una vez que la columna ya se encuentre acondicionada, se realizaron corridas de prueba de gas natural para determinar por separado la retención de los compuestos.

6.2.2. Caracterización y Desempeño del equipo

La caracterización es el procedimiento mediante el cual se realizan ensayos con el fin de establecer el comportamiento del equipo. Se identifican la temperatura (Horno, Columnas, Detectores, Válvula de Inyección), los gases de referencia, la presión (Gas Portador, Hidrogeno, Puerto de Inyección, Aire), el puerto de inyección, la cantidad de muestra inyectada, selectividad y sensibilidad de los detectores. Estas variables afectan el desempeño del equipo y la puesta a punto del método para el análisis de GN. Su variación y al analizar la respuesta del método, se identificaron las mejores condiciones para realizar este análisis.

Para la caracterización se consideró desde el conocimiento y funcionamiento del equipo, hasta la respuesta y desempeño de los cambios metodológicos durante la optimización del método cromatográfico. Inicialmente se partió de la configuración proporcionada por el fabricante, temperatura (Columnas, Horno, Detectores), presión, flujo (Gas Portador, Hidrógeno, Gas de muestra), establecidas en el equipo para la obtención del método cromatográfico.

El primer paso fue la realización de **pruebas de ruido**, con el objeto de conocer el comportamiento de los detectores con respecto a la señal de salida en ausencia de la muestra y establecer una línea base para el programa de mantenimiento del equipo. Este análisis permite evaluar posibles interferencias en la respuesta del equipo debido a condiciones externas; como vibraciones, ruido, contaminación y fugas.

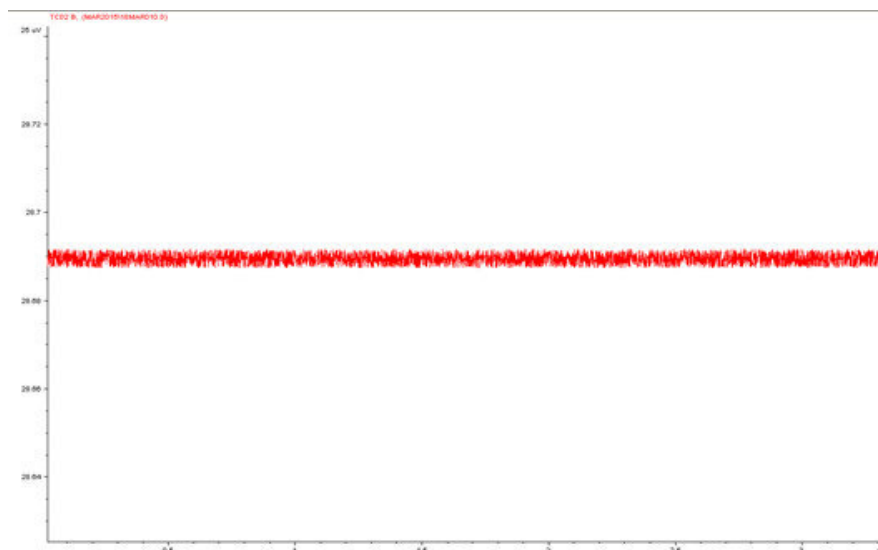


Figura N° 30: Registro de la línea base del Detector TCD.



Figura N° 31: Registro de la línea base registrada del Detector SCD

6.2.3. Determinación del intervalo de trabajo

Se decidió trabajar con gases patrones de composición similar a la GN. Para definir el intervalo de concentraciones de trabajo se analizaron diferentes factores. Por un lado este intervalo tenía que abarcar las concentraciones más frecuentes que presenta el GN en nuestro país. Para esto se analizaron datos de las composiciones de los diferentes gases provenientes de las distintas zonas del Perú. Por otro lado, también tenía que ser lo suficientemente amplio como para contemplar los posibles pedidos futuros que pudiera recibir la empresa. Con este fin se analizó el historial de pedidos de mezclas de este tipo que disponía la empresa. Teniendo en cuenta estos factores se definió el siguiente intervalo de trabajo.

Tabla N° 13: Concentración de los Patrones de gases ácidos para el control del intervalo de trabajo.

COMPONENTE	MINIMO	MAXIMO
CO ₂ (%MOL)	0.20	0.30
H ₂ S (PPM)	0.1	2.0

6.2.4. Análisis de Gas Patrón:

Durante la verificación de la calibración del Cromatógrafo con un gas de referencia, el resultado fue la obtención del factor de respuesta (la razón entre la concentración del gas patrón y la respuesta del instrumento por cada componente en particular).

Para obtener cromatogramas uniformes y poder compararlos se equilibró y estabilizó el sistema agregando las condiciones óptimas de operación que se detallan a continuación. Para mejores resultados se mantuvo el nivel del ruido al mínimo, con una línea base estable.

Tomando como referencia información bibliográfica, naturaleza de las columnas, recomendaciones del fabricante para la determinación de los componentes presentes en una mezcla de GN y siguiendo el orden de Elución se ensayó con la siguiente programación de temperatura:

Tabla N ° 14: Condiciones Analíticas para el CO₂ en GN.

Inyección	Flujo	40 mL/min			
	Presión	9.40 psi			
	Temperatura	200 °C			
	Inyección	Split 5:1			
Detector TCD	Heater	220 °C			
	Flujo	20 ml/min			
Horno	Rampa de Horno	°C/min	°C	Hold min	Tiempo
	inicial		50.00	6.00	6.00
	Rampa 1	20.00	180.00	5.00	18.50
	Post Run		200.00	3.00	21.500

Luego de dejar purgar la muestra durante 5 minutos, verificando un burbujeo uniforme y una presión de 10 psi, se procede a la inyección de gas patrón.

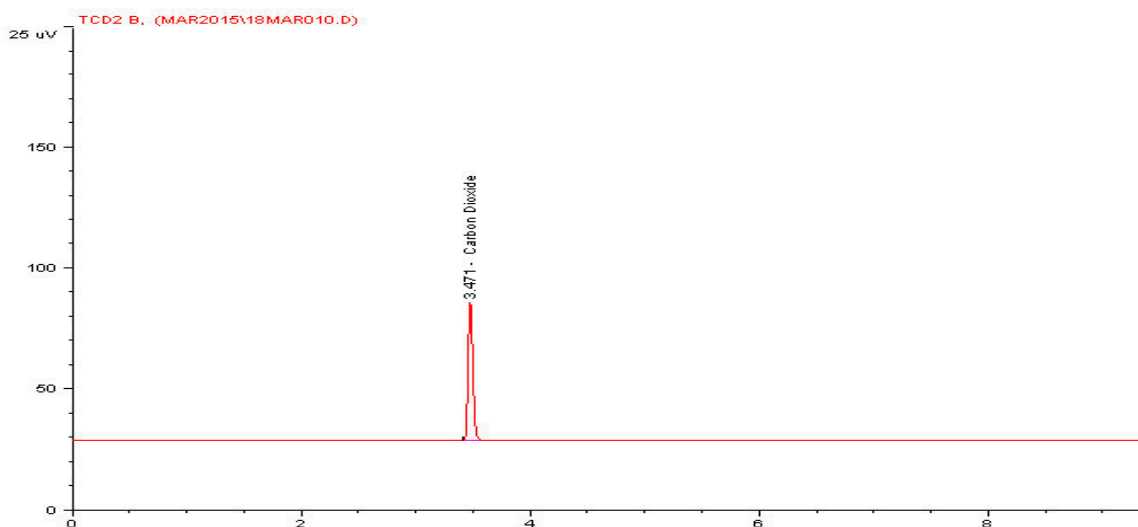


Figura N° 32: Cromatograma del gas patrón para el CO₂.

Tabla N ° 15: Condiciones Analíticas para el H₂S en GN.

Inyección	Flujo	20 mL/min			
	Presión	12.5 psi			
	Temperatura	150 °C			
	Inyección	Splitless			
Detector SCD	Heater	150 °C			
Horno	Rampa de Horno	°C/min	°C	Hold min	Tiempo
	inicial		30.00	1.50	1.50
	Rampa 1	15.00	200.00	5.00	17.80
	Post Run		200.00	3.00	20.800

Luego de dejar purgar la muestra durante 5 minutos, verificando un burbujeo uniforme y una presión de 10 psi, se procede a la inyección de gas patrón.

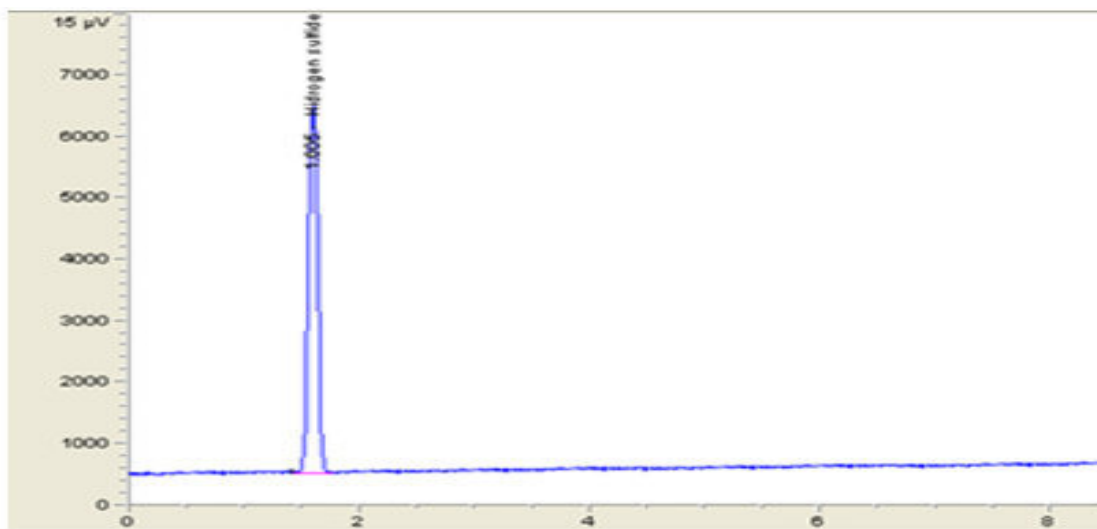


Figura N° 33: Cromatograma del gas patrón para el H₂S.

6.2.5. Análisis de Muestra

Antes de la entrada al Cromatógrafo de gases y para poder regular la presión del gas; las líneas de comunicación entre el cilindro de muestra y el

Cromatógrafo deberán ir provistas de manómetro y manorreductor, para poder lograr un burbujeo y flujo constante de GN.

A continuación se verifica los suministros de gas: Helio (Gas Portador), Nitrógeno (apertura de válvulas de inyección), Hidrógeno (flama) y Aire Sintético (flama), se verifica las presiones y flujos al equipo; luego se programa el método, con las condiciones previamente establecidas para dicho análisis.

Se prepara la muestra para su inyección y en el caso del gas de línea, se coloca el cilindro con la muestra en porta cilindros, asegurándolo con cadenas y conectándolo al equipo.

Se deja purgar la muestra unos 5 minutos antes de su inyección, verificando un burbujeo uniforme y una presión de inyección de 10 psi.

Se recomienda realizar de 4 a 5 corridas o el número de corridas suficiente que nos brinde datos dentro de los valores de Repetibilidad del instrumento, tomando como referencia al método normalizado ASTM D 1945/2003.

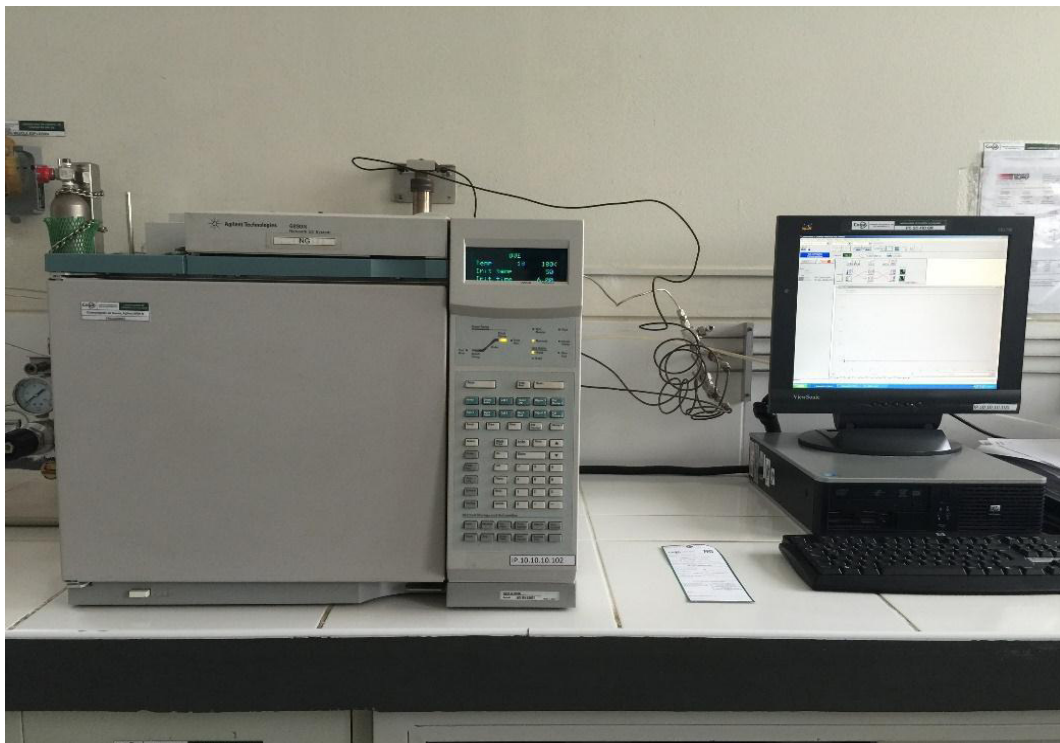


Figura N° 34: Vista Real del GC usado.



Figura N° 35: Inyección de muestra en el GC usado.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

• Selectividad

La extensión en la que un método puede ser utilizado para determinar analitos particulares, en mezclas o matrices sin interferencia de otros componentes, con un comportamiento similar, se conoce como selectividad.

Para evaluar la efectividad de las columnas seleccionadas para el análisis, se hicieron pruebas de selectividad realizando corridas de cada analito, por separado, verificando los tiempos de retención y determinando posibles interferencias.

Tabla N° 16: Parámetros de Selectividad evaluado.

Tabla de selectividad	
Parámetros Evaluados	Tiempos de Retención que pueden interferir en el análisis.
	Los blancos de la muestra no presentan interferencias.
Criterio de Aceptación	Ninguna sustancia analizada presenta el mismo T_r de los analitos de interés
	Los blancos de la muestra no presentan interferencias

Tabla N° 17: Tiempos de retención experimentales.

Compuesto	Tiempo de retención (min)
Sulfuro de hidrogeno (Muestra)	1.615
Dióxido de Carbono (Muestra)	3.569

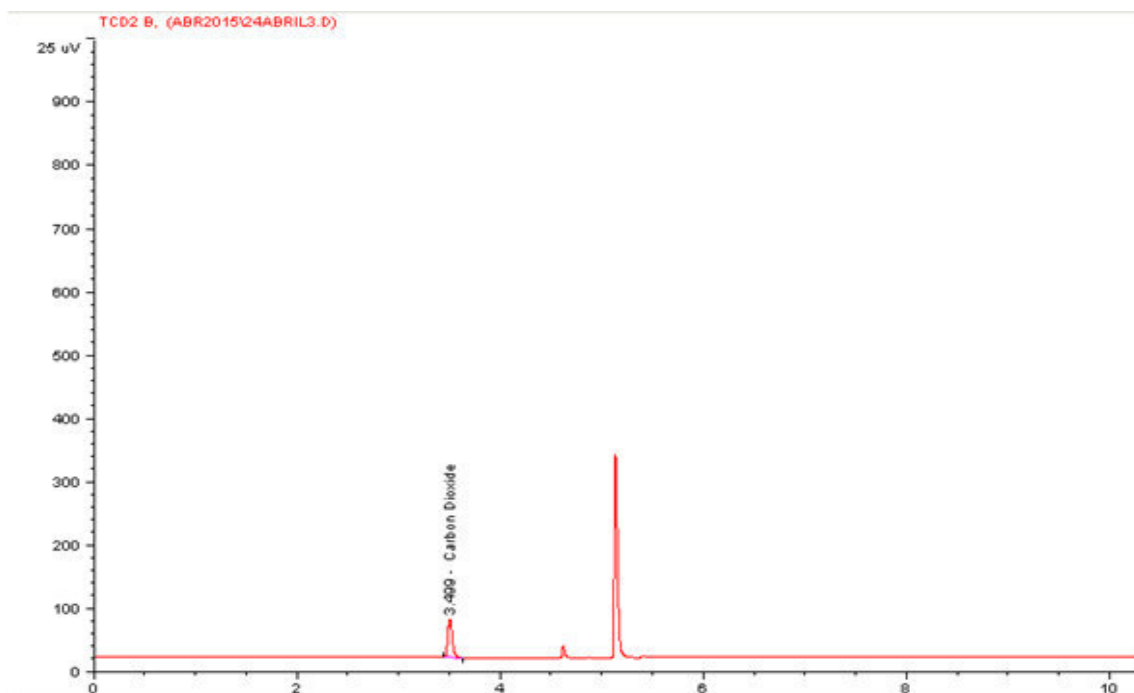


Figura N° 36: Cromatograma obtenido para identificar CO_2 en el GN.

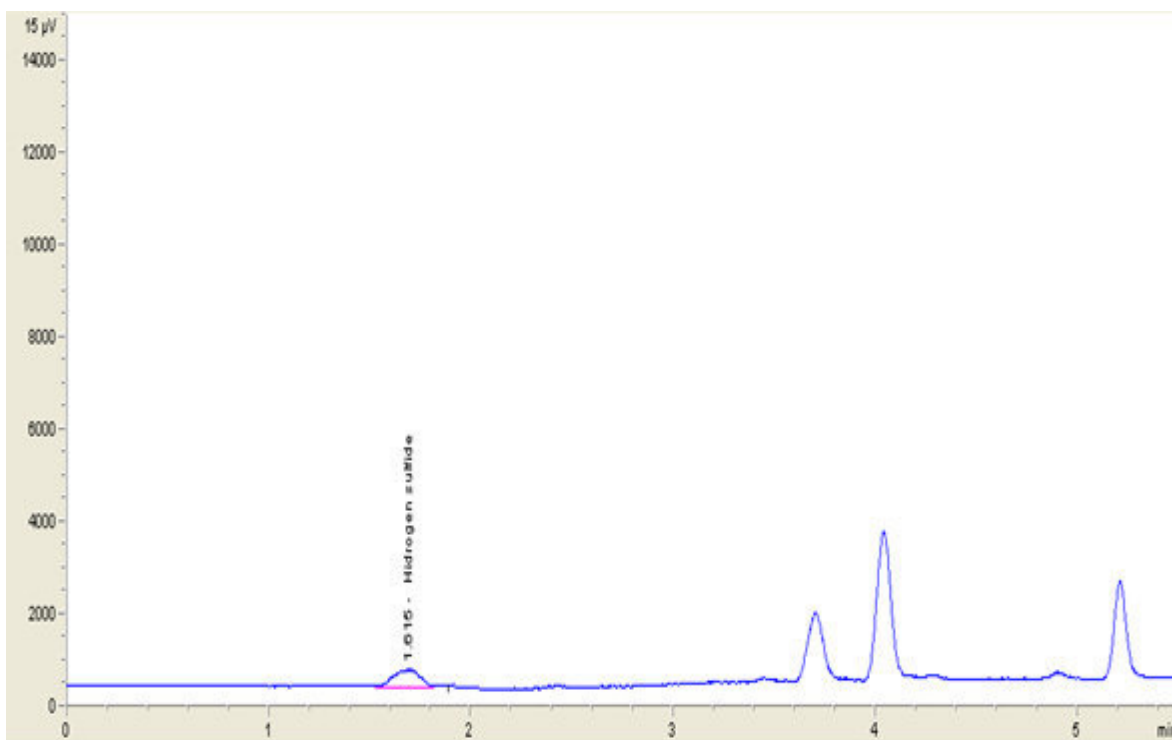


Figura N° 37: Cromatograma obtenido para identificar H_2S en el GN.

Los resultados obtenidos muestran una buena separación de las sustancias en la matriz de GN, sin presentar solapamientos o alguna interferencia. En el caso del CO_2 , luego de su identificación, aparecen dos picos adicionales los que corresponden al oxígeno y nitrógeno respectivamente. Así mismo para el H_2S observamos otros picos que corresponden al metil mercaptano, etil mercaptano y sulfuro de dimetilo que son sustancias que presentan una separación menor, sin embargo estos no interfieren ni solapan los analitos en estudio; para la identificación de los otros compuestos se utilizaron patrones de referencia certificados de mercaptanos y GN extendido hasta C_9 que incluyen al nitrógeno y oxígeno en su composición, para la evaluación de sus respectivos tiempos de retención y evaluar su posible interferencia.

- **Linealidad**

El estudio de la linealidad, dentro del intervalo de trabajo, consiste en analizar si la respuesta del equipo es directamente proporcional a la concentración de los analitos en estudio (CO_2 y H_2S). Esto se realiza con el objetivo de asegurar que es correcto el uso de un ajuste de regresión lineal para los puntos de la línea de calibración.

Las primeras pruebas para el desarrollo del método y cuando aún no se disponía de materiales de referencia certificados nuevos, se utilizaron patrones que ya estaban disponibles y vigentes en el laboratorio. Para cada componente, se realizaron aproximadamente 15 curvas de calibración en diferentes días. Como criterio de linealidad se tomaron dos aspectos:

Tabla N° 18: Parámetros de Linealidad evaluado.

Linealidad	
Parámetros Evaluados	Coeficiente de correlación.
	Prueba t-student.
	Coeficiente de variación de los factores de respuesta CV menor del 5%
	Gráficos de residuos
Criterio de Aceptación	Que el coeficiente de correlación fuera muy cercano a 1 ($> 0,9983$ y 0.9998)
	$t_{exp} > t_{tabla}$
	CV hallados $< 5 \%$
	La observación de los gráficos de residuos se viera que estos una distribución homogénea y aleatoria a lo largo de toda la curva de calibración

7.1. Gas patrón

Inicialmente, fueron adquiridos tres materiales de referencia certificados, para CO_2 y H_2S , preparados por Gas and Supply y Airgas. El intervalo de trabajo se define eligiendo las composiciones de acuerdo a las concentraciones más frecuentes que presenta el GN.

Los materiales de referencia, también, contienen otros componentes que no están incluidos dentro del alcance de este trabajo; pero que no interfieren en la metodología analítica. Esto fue realizado previendo, a futuro, extender el alcance de la Metodología y ampliar el intervalo de trabajo.

Al momento en que fue realizado el trabajo, se contaba con tres materiales de referencia certificados, tanto para CO_2 y H_2S . En la tabla N°19, se muestra la composición de estos materiales de referencia y sus incertidumbres.

Tabla N° 19: Verificación de la incertidumbre de las concentraciones de los MCR para CO₂ y H₂S.

Componente	Gas patrón 1		Gas patrón 2		Gas patrón 3	
	Concent.	Incert.	Concent.	Incert.	Concent.	Incert.
CO ₂ (%mol)	0.3072	+/- 1 %	0.2461	+/- 1 %	0.2150	+/- 1 %
H ₂ S (ppm)	2.0232	+/- 5 %	1.0153	+/- 5 %	0.1061	+/- 5 %

Tabla N°20: Tiempo de retención obtenido para los analitos en el gas patrón.

Compuesto	Tiempo de retención (min)
Sulfuro de hidrogeno (Patrón)	1.613
Dióxido de Carbono (Patrón)	3.567

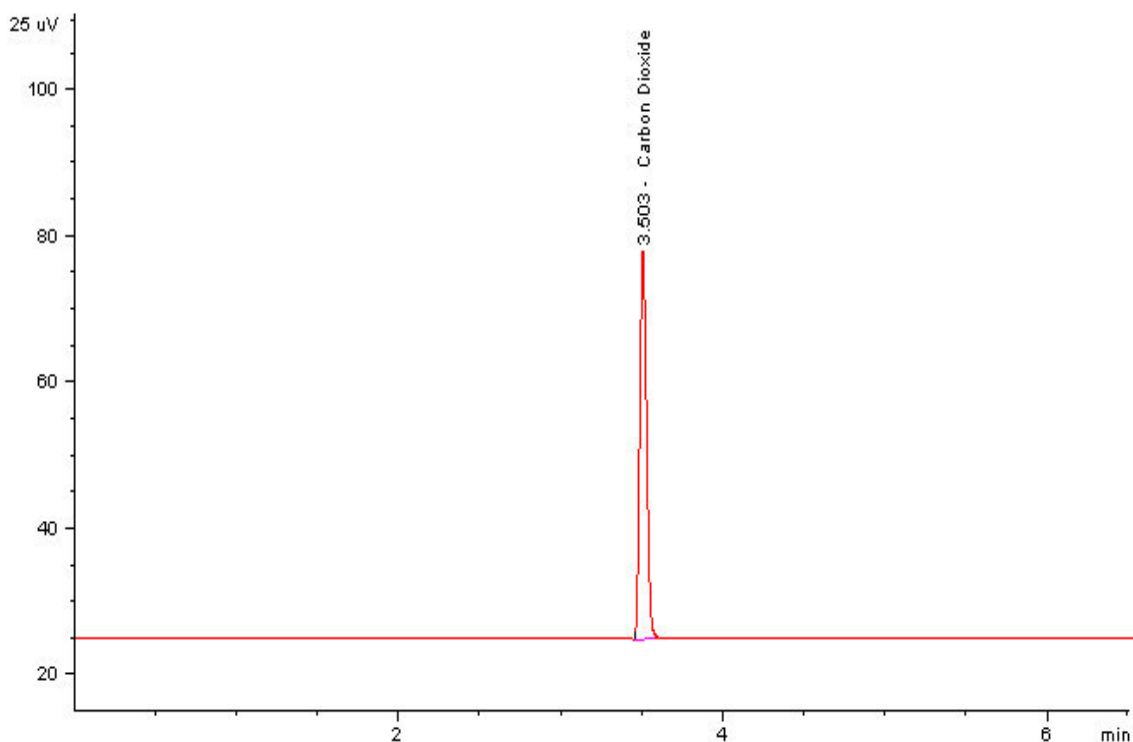


Figura N° 38: Cromatograma del gas patrón para el CO₂

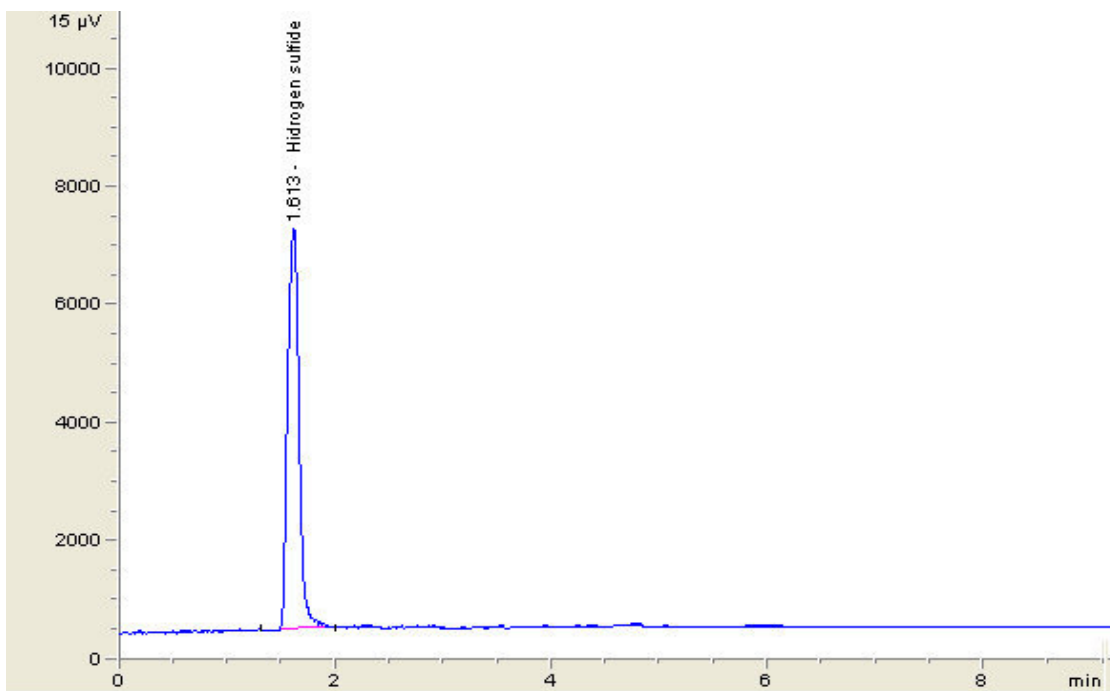


Figura N° 39: Cromatograma del gas patrón para el H₂S

7.2. Curva de calibración

La evaluación de la linealidad de una curva de calibración se realiza con la herramienta de regresión lineal y la dispersión de los puntos que lo componen se ajustan a una línea recta empleando el método de los mínimos cuadrados que generan una ecuación de la forma $y = bx + a$; donde “b” corresponde a la pendiente y “a” al intercepto en el eje “y”, obteniéndose así la relación de áreas del analito, “x” es la concentración del analito. El valor del coeficiente de correlación (r) debe ser cercano a 1 para tener una correlación directamente proporcional.

Dentro del rango establecido se evaluarán 3 niveles de concentración y se analizarán por sextuplicado ($K=2$ y N° de réplicas= 06) con un total de 18 determinaciones tanto para CO₂ como para el H₂S.

Estadísticamente lo correcto sería analizar de forma aleatoria, no obstante, se establece como criterio práctico analizarlas en sentido creciente de concentraciones para minimizar posibles efectos de memoria en el equipo.

La Figura N° 39 muestra la curva de calibración obtenida en función del área total de los picos frente a la concentración del patrón. Esta corresponde a una línea recta cuya ecuación para el CO₂ es: $y = 646.9 x + 1.961$ y para el H₂S es

$y=39939x - 352.14$. El coeficiente de correlación (R^2) es 0,9983 y 0.9998, para el CO_2 y H_2S , respectivamente. Esto nos indica que existe una fuerte relación entre el área y la concentración del analito.

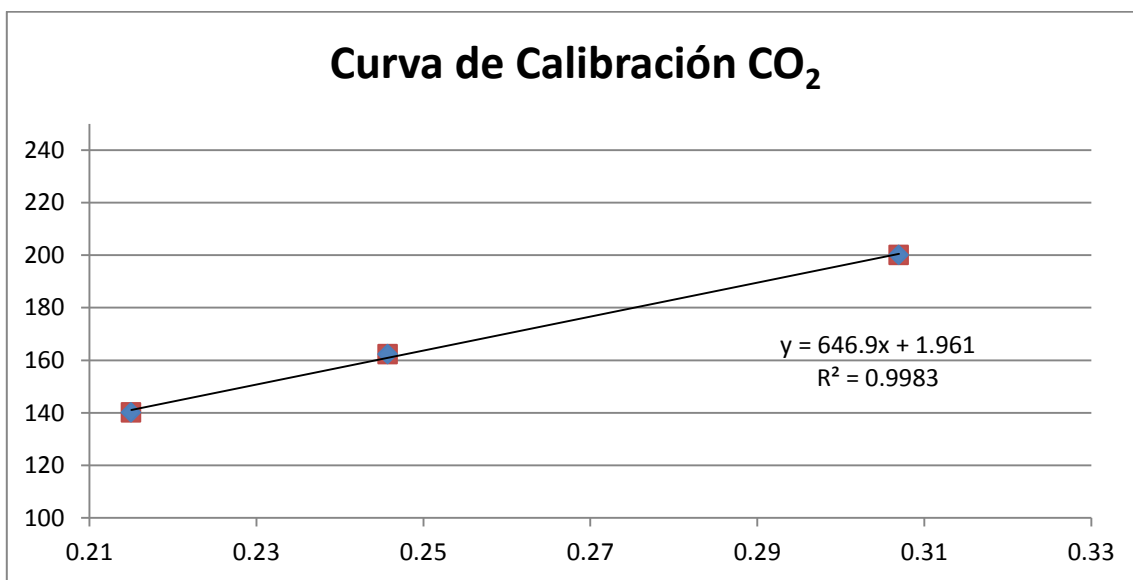


Figura N° 40: Curva de Calibración de CO_2

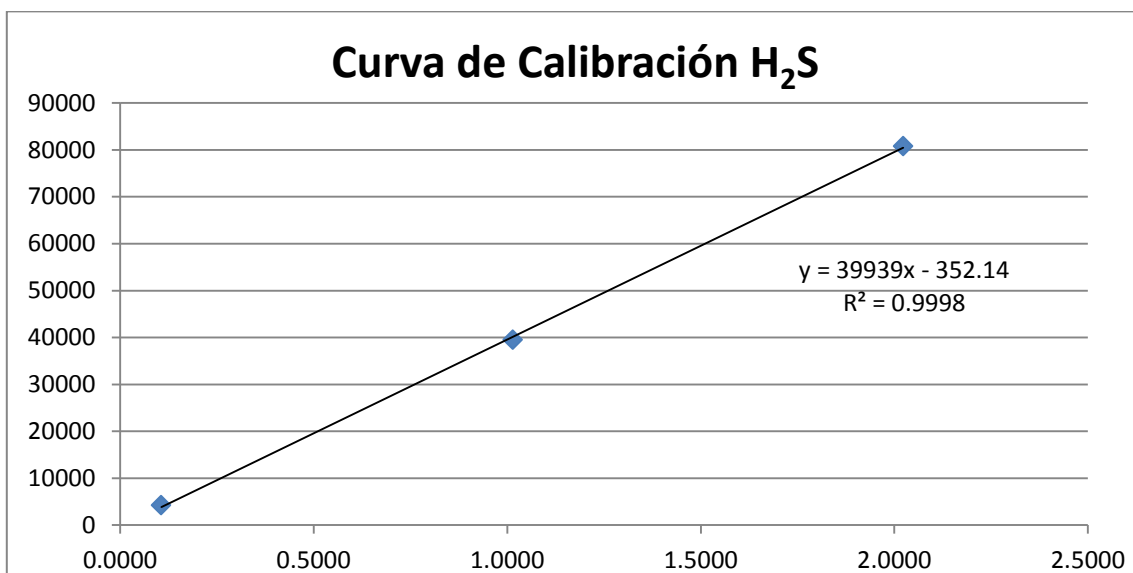


Figura N° 41: Curva de Calibración de H_2S

Tabla N° 21: Resultados obtenidos para el gas patrón de CO₂.

	Gas Patrón CO₂								
	0.215 % mol			0.246 % mol			0.307 % mol		
	% mol	área	Factor de retención	% mol	área	Factor de retención	% mol	área	Factor de retención
1	0.215012	140.1057	0.001535	0.245920	158.0045	0.001556	0.30696	200.0587	0.001534
2	0.216598	140.359	0.001543	0.246280	162.126	0.001519	0.304531	200.0385	0.001522
3	0.216013	140.3015	0.00154	0.245831	157.8622	0.001557	0.308569	200.0859	0.001542
4	0.21459	140.0936	0.001532	0.246170	160.8514	0.00153	0.307536	200.0685	0.001537
5	0.215698	140.1259	0.001539	0.246226	158.7822	0.001551	0.306894	200.0507	0.001534
6	0.214023	140.0561	0.001528	0.246259	161.7513	0.001522	0.305063	200.0465	0.001525
promedio	0.215322	140.1736	0.001536	0.246114	159.8963	0.001539	0.306592	200.0581	0.001533
SD	0.000956	0.124758	0.00001	0.000191	1.912187	0.00002	0.001524	0.017062	0.00001
CV	0.443791	0.089003	0.365234	0.077517	1.195892	1.131648	0.497055	0.008528	0.489136

Tabla N° 22: Resultados obtenidos para el gas patrón de H₂S.

	Gas Patrón H ₂ S								
	0.106 ppm			1.015 ppm			2.023 ppm		
	ppm	área	Factor de retención	ppm	área	Factor de retención	ppm	área	Factor de retención
1	0.1060	4232.98461	2.50414E-05	1.0150	40512.16548	2.5054E-05	2.0230	80760.26589	2.50494E-05
2	0.1056	4216.02346	2.50473E-05	1.0146	40508.9679	2.5046E-05	2.0220	80710.4659	2.50525E-05
3	0.1062	4238.68984	2.50549E-05	1.0136	40458.9563	2.5053E-05	2.0200	80650.6946	2.50463E-05
4	0.1059	4229.26948	2.50469E-05	1.0139	40472.31694	2.5052E-05	2.0215	80706.02658	2.50477E-05
5	0.1061	4235.64984	2.5054E-05	1.0138	40468.9645	2.5052E-05	2.0224	80724.6591	2.50524E-05
6	0.1057	4217.32949	2.50633E-05	1.0155	40539.98756	2.5048E-05	2.0236	80778.95497	2.5051E-05
promedio	0.1059	4228.3245	2.50454E-05	1.0144	40493.5598	2.50509E-05	2.0221	80721.8445	2.50502E-05
SD	0.000235	9.54899321	7.69655E-09	0.000736398	31.5997095	2.9859E-09	0.001254459	45.13915974	2.55227E-09
CV	0.221624	0.22583398	0.030723156	0.072594292	0.078036383	0.01191928	0.06203824	0.055919386	0.010188766

En la Tabla N°23 se observan los valores, de las características, obtenidos para la determinación de la linealidad de la curva de calibración, del CO₂ y el H₂S.

Tabla N° 23: Características de la Curva de Calibración del CO₂ y H₂S

	CO ₂	H ₂ S
Coeficiente de correlación (r)	0.9983	0.9998
Pendiente	646.9	39939
Numero de repeticiones (n)	6	6

Para evaluar la linealidad de la metodología analítica, se eligió como uno de los criterios al índice de correlación “r”. Su valor mayor de 0.99, demuestra que se cumplió con el criterio establecido para dicha metodología. Sin embargo, el mejor indicador para evaluar el modelo lineal es una prueba estadística, como el test de t-student; en el que para determinar el nivel de confianza requerido, generalmente 95%, se calcula un valor t experimental (t_{exp}) con n-2 grados de libertad. Estos valores se comparan con los de una tabla (t_{tabla}), para la curva obtenida. La ecuación para la determinación de t_{exp} es:

$$t_{\text{exp}} = \frac{r \times \sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(1-r^2)}}$$

El criterio de aceptación indica que la recta es lineal cuando: t_{exp} > t_{tabla}.

Tabla N° 24: Criterio Estadístico para evaluar la Linealidad de la Metodología.

	CO ₂	H ₂ S
t_{exp}	34.25597	99.985
t_{tabla}	2.1318	2.1318
t_{exp} > t_{tabla}	Sí	Sí

Estos resultados nos muestran la existencia de una correlación lineal entre las concentraciones, en la metodología analítica aplicada. Así mismo, el nivel y la frecuencia en que se deben realizar las calibraciones, en los sistemas analíticos, son muy variables y dependen de diversos factores, siendo uno de los más importantes la estabilidad del sistema. Ésta es una de las razones por lo que, la determinación de la cantidad de puntos a medir y la frecuencia deben basarse en criterios experimentales. Otro factor importante es el tiempo necesario para realizar la calibración. El sistema de medición, de cada corrida cromatográfica del presente trabajo, demora alrededor de 21.5 minutos para el CO_2 y 20.8 minutos para el H_2S . Si consideramos que para obtener una curva de calibración el número mínimo de concentraciones del gas patrón es 3 y realizando cada uno como mínimo 6 veces, serán alrededor de 6 horas el tiempo que se requerirá para la realización de las corridas cromatográficas. Ésta es una de las razones por lo que, en una primera etapa, se decidió establecer el tiempo de estabilidad del sistema; es decir, era necesario conocer el tiempo durante el cual la curva de calibración podía ser utilizada. Para ello, se realizaron gráficos de control midiendo dos muestras consecutivas, una vez por mes, durante aproximadamente 10 meses. Respecto de la primera curva, se calcularon y graficaron las concentraciones de la muestra de control, en el que se observó que, bajo condiciones de control, el sistema se mantenía estable por un periodo superior a 10 meses; luego del cual los puntos comenzaban a desviarse del comportamiento estadístico.

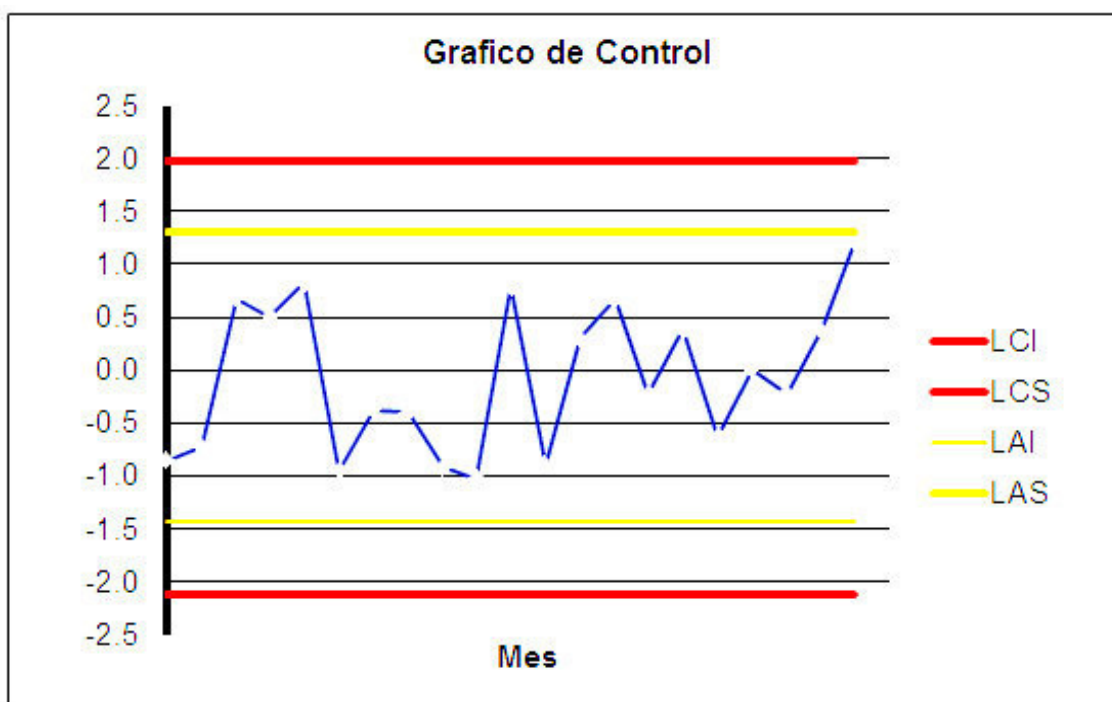


Figura N° 42: Límites de control para el gas patrón de CO₂

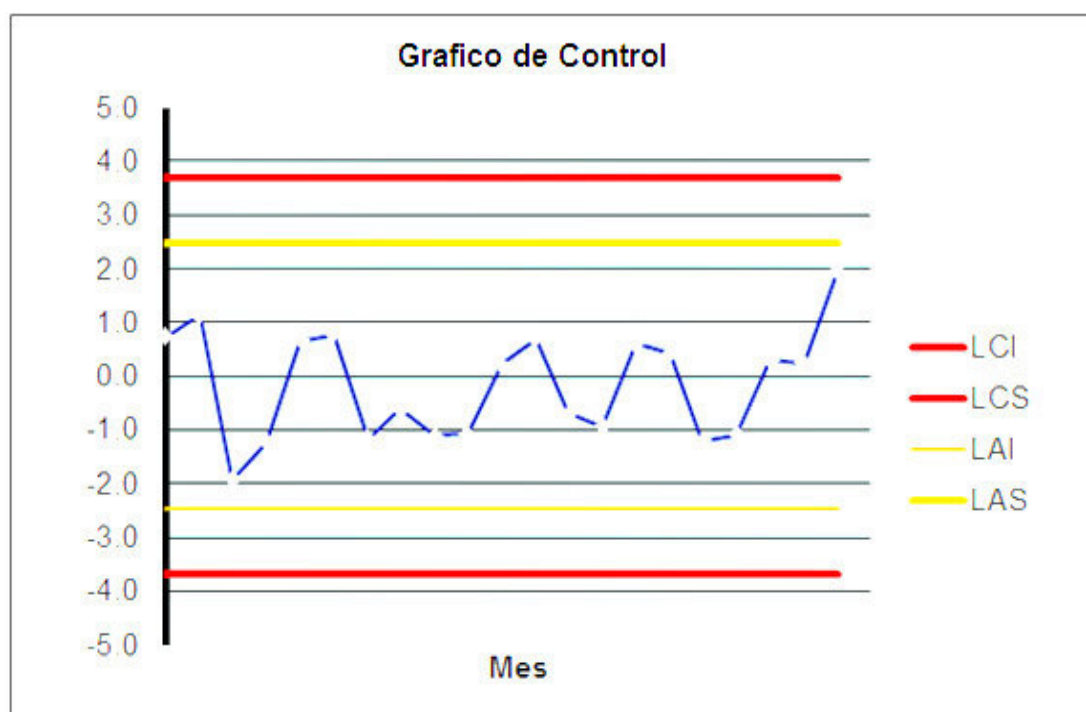


Figura N° 43: Límites de control para el gas patrón de H₂S

A pesar del tiempo de vigencia, obtenido para las curvas de calibración de los patrones, y buscando una mayor confianza, se decidió que las curvas de calibración fueran realizadas una vez por mes.

Así mismo, para el cálculo de la concentración, cada vez que se mide una muestra o grupo de muestras, se utilizan los parámetros correspondientes a la recta de calibración vigente y para la elaboración de las curvas se analizan 3 patrones, cada uno de los cuales debe inyectarse como mínimo 5 veces.

- **Límite de Detección y Límite de Cuantificación:**

Para la determinación del límite de detección (LD) se siguió la definición de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ^[43] adoptada en 1975. Este documento establece que “el límite de detección expresado como una concentración, o cantidad, se deriva de la medida más pequeña, que puede detectarse con razonable certeza para un procedimiento analítico dado”.

Experimentalmente, el LD se determina incluyendo todos los factores que afectan la medida y para obtenerlo, se define en unidades de concentración como:

$$LD = (Y_{bl} + 3S_{bl}) / b$$

Y_{bl}: Estimado de la respuesta del blanco.

S_{bl}: Estimado de la desviación estándar del blanco.

b: Pendiente.

Este criterio y que el valor de la constante K sea 3, son los recomendados por la IUPAC y mientras que el valor de K, considerado para el límite de cuantificación (LOQ) es de 10; la concentración mínima de analito que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión se calcula mediante la fórmula:

$$LC = (Y_{bl} + 10S_{bl}) / b$$

Tabla N° 25: Valores de los Límites de Detección y Cuantificación para cada uno de los analitos.

	LD	LC
CO₂ % mol	0.0050	0.0096
H₂S ppm	0.0039	0.0091

• **Precisión**

La precisión de una medida se define como la proximidad entre los valores obtenidos, de mediciones repetidas y en condiciones especificadas. La precisión de nuestro sistema de medición, fue estudiada en condiciones de repetibilidad y de reproducibilidad.

La repetibilidad se establece en base a la diferencia entre las concentraciones de cada componente por cada corrida y para la reproducibilidad se considera la diferencia entre el promedio de las corridas, respecto de los valores del gas de contraste. Las tolerancias establecidas para el CO₂, son las que figuran en la Norma ASTM 1945; los cuales son aplicables, por la ASTM, a determinados rangos de % mol.

Tabla N° 26: Valores de Repetibilidad y Reproducibilidad, para el CO₂, según norma ASTM 1945^[3]

Componente, %mol	Repetibilidad	Reproducibilidad
0.0 a 0.1	0.01	0.02
0.1 a 1.0	0.04	0.07
1.0 a 5.0	0.07	0.10
5.0 a 10	0.08	0.12
mayor de 10	0.10	0.15

Tabla N° 27: Valores de Repetibilidad y Reproducibilidad, para el H₂S, según norma ASTM D5504^[44]

Material	Average ^A	Repeatability Standard Deviation	Reproducibility Standard Deviation	Repeatability limit	Reproducibility Limit	Avg. % Recovery
	\bar{x}	s_r	s_R	r	R	
1	1.79	0.10	0.60	0.27	1.67	87.4%
2	10.79	0.20	3.78	0.56	10.59	98.5%
3	21	0.50	3.48	1.39	9.76	99.7%

Tabla N° 28: Valores de Repetibilidad de los patrones para el CO₂ y H₂S.

CO ₂		H ₂ S	
Concentración % Mol	Repetibilidad con el patrón	Concentración ppm	Repetibilidad con el patrón
0.245720	0.113821	2.0232	-0.009886
0.246280	-0.113821	2.0220	0.049432
0.245831	0.068699	2.0200	0.148295
0.246170	-0.069106	2.0215	0.074147
0.246226	-0.091870	2.0224	0.032130
0.246559	-0.227236	2.0236	-0.029165
0.306960	0.013029	1.0152	-0.019704
0.304531	0.804235	1.0146	0.039409
0.308569	-0.511075	1.0136	0.137931
0.307536	-0.174593	1.0139	0.106305
0.306894	0.034528	1.0138	0.115074
0.305063	0.630945	1.0155	-0.045123
0.215012	-0.005581	0.1063	-0.283019
0.216598	-0.743256	0.1056	0.377358
0.216013	-0.470930	0.1062	-0.188679
0.214590	0.190698	0.1059	0.066038
0.215698	-0.324651	0.1061	-0.113208
0.214023	0.454419	0.1057	0.283019

Tabla N° 29: Valores de la Repetibilidad de la muestra de GN

	CO₂		H₂S		
	Tiempo de retención	Concentración % Mol	Tiempo de retención	Concentración ppm	Concentración mg/m³
	3.566	0.257175	1.622	0.0164382	0.0228491
	3.58	0.258797	1.6259	0.0165457	0.0229985
	3.574	0.256815	1.61023	0.0164962	0.0229298
	3.549	0.2536	1.61569	0.0164549	0.0228723
	3.576	0.2555	1.61896	0.0167850	0.0233312
	3.5692	0.260867	1.62059	0.0167124	0.0232302
	3.562	0.25956	1.61863	0.0166198	0.0231015
	3.572	0.25612	1.62345	0.0166023	0.0230772
	3.568	0.25516	1.61496	0.0166890	0.0231977
	3.57	0.25702	1.61678	0.0167014	0.0232149
Promedio	3.56862	0.2570614	1.618719	0.016604493	0.023080245
SD	0.0086	0.0022	0.0046	0.0001	0.0002
RSD	0.2404	0.8477	0.2819	0.7132	0.7132

En las tablas anteriores se aprecia que, aun para los componentes que se encuentran en muy baja concentración, los valores de la desviación estándar relativa porcentual son siempre menores al 1%. Dichos valores se mantuvieron estables en todos los ensayos y se consideran aceptables; siendo la principal causa de variabilidad el sistema de inyección.

Así mismo, cada vez que se elabora una curva de calibración, se controla que los valores de repetibilidad, obtenidos para las áreas de cada punto de la curva y de la muestra, deberán estar por debajo del límite establecido.

• EXACTITUD

Para el cálculo de la exactitud se prepararon, por triplicado, tres niveles de concentración diferentes y con los datos obtenidos se calculó el porcentaje de error. En la tabla N° 30 se muestran los resultados obtenidos para el cálculo de la exactitud.

Tabla N° 30: Cálculo de la exactitud de los gases patrón correspondientes a los analitos.

Estándar	Concentración Real	Concentración experimental						Promedio	% Error
Gas Patrón CO ₂ (% mol)	0.215	0.215012	0.216598	0.216013	0.21459	0.215698	0.214023	0.21532225	0.001499
	0.246	0.245920	0.246280	0.245831	0.246170	0.246226	0.246259	0.246114333	0.000465
	0.307	0.30696	0.304531	0.308569	0.307536	0.306894	0.305063	0.306592167	0.001328
Gas Patrón H ₂ S (ppm)	0.106	0.1060	0.1056	0.1062	0.1059	0.1061	0.1057	0.105925	0.000708
	1.015	1.0150	1.0146	1.0136	1.0139	1.0138	1.0155	1.014401833	0.000589
	2.023	2.0230	2.0220	2.0200	2.0215	2.0224	2.0236	2.022073333	0.000458

En la tabla anterior se aprecia que los porcentajes de error, entre los valores reales y experimentales, son menores al 5%; lo cual indica que la exactitud del método es buena y que los valores experimentales son muy próximos a los valores reales.

Al considerar los volúmenes de gas procesados, se observa que los análisis repercuten en los costos operativos. Esto hace de la metodología un aporte importante a la determinación de la concentración de los gases ácidos presentes en el GN y con su desarrollo estamos contribuyendo con el aseguramiento de la calidad del combustible, así como haciendo posible el monitoreo de gases contaminantes y brindando, al mismo tiempo, datos óptimos para la creación de modelos adecuados de corrosión que permitan poder conocer la acción de estos gases para la conservación de las tuberías que, en su etapa final, alcanzan a la mayoría de los hogares de nuestro país.

8. CONCLUSIONES

- Se desarrolló e implementó una Metodología, que contribuye a la evaluación de la calidad del GN en el Perú, con la Exactitud y Precisión adecuada que nos permite conocer la concentración de CO₂ y H₂S en el GN.
- Los valores de la media de 2.5706×10^{-1} % mol y de 2.308×10^{-2} mg/m³; para CO₂ y H₂S respectivamente, están por debajo de los límites especificados en el Reglamento de Distribución de Gas Natural por Red de Ductos.
- Los resultados obtenidos, brindan información importante para la creación de modelos cinéticos más exactos y precisos sobre el nivel de corrosión en los ductos de transporte de GN. El área de medio ambiente, también, utilizó esta información para evaluar la contaminación generada por la combustión de GN.
- Los límites de detección, obtenidos para de CO₂ y H₂S, fueron 0.0050 % mol y 0.0039 ppm respectivamente. Esta es la más pequeña que puede ser detectada, con certeza razonable, mediante una metodología analítica. Los límites de cuantificación de 0.0096 % mol, para el CO₂ y de 0.0091 ppm para el H₂S, corresponden a la menor concentración de un analito que puede ser determinada con exactitud y precisión aceptable (repetibilidad), en las condiciones de prueba establecidas para una buena cuantificación.
- Con el valor de R, muy próximo a 1, obtenido de la prueba t-student, se concluye que la linealidad del método es muy buena y se comprueba que los valores obtenidos en su estandarización son confiables y repetibles.
- El área de pico de 10 psi, es directamente proporcional a los valores de la presión de inyección.
- La desviación estándar experimental relativa (%RSD), de todos los componentes analizados en la muestra, son menores al 1% y los tiempos de retención, tanto de las sustancias individuales como en mezcla, muestran una excelente repetibilidad.
- La estandarización por CG, usando detectores de conductividad térmica y de quimioluminiscencia; proveen resultados repetibles y confiables, necesarios en un laboratorio de control de calidad de GN.

9. RECOMENDACIONES

- Para obtener resultados más precisos, facilitar el encendido del detector y estabilizar la línea base; antes del análisis, el equipo debe ser acondicionado por un periodo mayor al referido en el estudio.
- Debe evitarse los efectos producidos por la variación de la presión entrada de la muestra al puerto inyección; siendo necesario, muchas veces, el diseño de una nueva configuración de la línea de entrada de muestra.
- Para impedir que la fase estacionaria se sobrecaliente y se deteriore, se recomienda controlar la apertura de válvulas antes de encender el equipo,
- La sobresaturación del sistema impide la detección de la muestra durante el desarrollo de los análisis y el Split debe ser el recomendado para el equipo.
- Los perfiles analíticos y su frecuencia de uso, deben ser evaluados previo al cambio de la columna.
- Se recomienda realizar ensayos Interlaboratorios, para conocer la calidad de las mediciones.
- Se debe promover el desarrollo de nuevas metodologías, con el fin de aprovechar la capacidad de separación que poseen las columnas del equipo.
- Tanto en el laboratorio como en el campo, el personal llevará consigo un explosímetro y como medida de seguridad, estará dotado de todos los implementos que demande la seguridad en el área de trabajo.

10. BIBLIOGRAFIA

- [1]. Osinergmin. Regulación del gas Natural en el Perú: Estado del arte al 2008: Lima, 2008; pp 5.
- [2]. Ministerio de Energía y Minas. Reglamento de distribución de gas natural por red de ductos; Artículo 49°.
- [3]. American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography. ASTM D 1945 – 03, West Conshohocken, PA, 2001.
- [4]. International Organization for Standardization. Gas natural: Análisis extendido. método por cromatografía de gases. ISO 6975, 1997.
- [5]. American Society for Testing and Materials. Determination of Trace Hydrogen Sulfide, Carbonyl Sulfide, Methyl Mercaptan, Carbon Disulfide and Total Sulfur in Hydrogen Fuel by Gas Chromatography and Sulfur Chemiluminescence Detection. ASTM D7652 – 1, West Conshohocken, PA, 2011.
- [6]. International Organization for Standardization. Natural Gas: Determination of Sulfur compounds using gas chromatography. ISO 19739, 2004.
- [7]. Pradilla, P. J. Evaluación de la corrosión interna generada por el sistema $H_2S-CO_2-H_2O$ en gasoductos. Tesis de Maestría, Universidad de Santander, Bucaramanga, 2012.
- [8]. Fuentes, C.; Peña, D. Predicción de la corrosión por $CO_2 + H_2S$ en tuberías de acero al carbono. Scientia et Technica, N° 36, Sep, 2007; pp 881-886.
- [9]. Obuka, N.; Okoli N; Ikwu, G.; Chukwumuanya, E. Review of Corrosion Kinetics and Thermodynamics of CO_2 and H_2S Corrosion Effects and Associated Prediction/Evaluation on Oil and Gas Pipeline System. International Journal of Scientific & Technology Research, Volume 1, 2012.
- [10]. Indecopi. Norma Técnica Peruana. Gas natural seco. Determinación de sulfuro de hidrógeno por el método de la longitud de mancha en el tubo detector. NTP 111.008, 2003.
- [11]. Indecopi. Norma Técnica Peruana. Gas natural seco. Análisis de gas natural seco por cromatografía de gases. NTP 111.005, 2003.

- [12]. Indecopi. Norma Técnica Peruana. Gas natural seco. Calidad. NTP 111.002, 2003.
- [13]. Ávila, M. Estudio de factibilidad de la implementación de un Laboratorio en la UNI para el análisis de la calidad del gas natural seco. Tesis de Grado, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, 2005.
- [14]. Huamanyauri, S.; Marcelo, F. Calidad y medición del gas natural. Tesis de Grado, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, 2006.
- [15]. Parrales, A.; Reyes, M.; Pine, W. Cromatografía del Gas Natural. Tesis de Grado, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, 2012.
- [16]. Vivas, D. Implementación de herramientas que permitan el Aseguramiento metrológico asociado a técnicas de muestreo, análisis y cálculo de propiedades del gas natural en la corporación CDT de GAS. Tesis de Grado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2009.
- [17]. Castro, L. Aseguramiento de la Calidad en las Mediciones de Composición de Gas Natural. Tesis de Maestría. Instituto Nacional de Tecnología Industrial. Argentina, 2011.
- [18]. Pham, H.; Janssen, H. Cramers, C. Determination of Sulfur Components in Natural Gas: A Review. Journal of High Resolution Chromatography. Netherlands, 1994; Volume. 17; pp 373-381
- [19]. Pham, H.; Janssen, H. Improved Method for the Determination of Sulfur Components in Natural Gas. Journal of High Resolution Chromatography. Netherlands, 1995; Volume. 18; pp 525-534
- [20]. Pham, H.; Janssen, H.; Cramers, C. Evaluation of the Performance of Various Universal and Selective Detectors for Sulfur Determination in Natural Gas. Journal of High Resolution Chromatography. Netherlands, 1995; Volume. 18. pp 333-341.
- [21]. Indecopi. Norma Técnica Peruana. Gas natural seco. Terminología Básica. NTP 111.001, 2002.
- [22]. Espinoza, L. Camisea: Impacto en el sector energético. Osinergmin, 2000; pp 6.

- [23]. Cáceres, L. El Gas Natural. Tercera Edición. Ed.; Grupo S.R.L: Lima, 2002; pp 21-24.
- [24]. Pino, F. Curso Gasotecnia Unidad I [online], Universidad de Oriente, Venezuela. pp 14-16. <http://gasoilonlinea.blogspot.com/2011/06/apuntes-de-gasotecnia-dr-fernando-pino.html>. (accesado 21 de Agosto del 2014)
- [25]. Universidad Tecnológica Equinoccial. Repositorio Digital. http://repositorio.ute.edu.ec/bitstream/123456789/5742/3/18088_3.pdf. (accesado 12 Junio del 2015).
- [26]. Morales, G.; Tirado, G.; Cabrera, D.; Mercado, L. Simulación del Proceso de Endulzamiento de Gas Natural. Información Tecnológica, Argentina, 2005; Vol. 16. N°6; pp 33-36.
- [27]. Espinoza, F. Adecuación del cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem XL ubicado en el laboratorio de análisis físico químico del centro de investigaciones y desarrollo en salud (censalud). Tesis de grado. Universidad de El Salvador, San Salvador, 2012.
- [28]. Pure &Appl, Chem., Vol. 65, No. 4; pp 819-872, 1993.
- [29]. Universidad Tecnológica de Pereira. Blogs de la comunidad UTP. <http://blog.utp.edu.co/docenciaedwin/files/2014/09/TIPOSCROMATOGRAMA%20C3%8DA.pdf>. (accesado 14 abril del 2015)
- [30]. Rodríguez, H.; Olguín, L. Cromatografía de gases. Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2004.
- [31]. Rodrigues, C. Validação de metodologia analítica para a determinação da composição química do gás natural por cromatografia em fase gasosa aliada à estimativa dos parâmetros de precisão através de comparação laboratorial. Tesis de Postgrado. Universidad de Federal do Rio de Janeiro, Río de Janeiro, 2011.
- [32]. Museo nacional de Ciencias Naturales de España. http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf. (accesado 19 abril del 2015).

- [33]. Museo nacional de Ciencias Naturales de España. http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/principios_de_cromatografia.pdf. (accesado 19 abril del 2015).
- [34]. Repositorio Institucional de la Universidad de Alicante. <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8247/3/T3gascromat.doc>. (accesado 12 febrero del 2015)
- [35]. Guía de cromatografía. Universidad Central de Venezuela, Facultad de ciencias, Caracas, 2008.
- [36]. Skoog, D.; Holler, J.; Nieman, T. Principios de Análisis Instrumental, 5ta Ed.; McGraw Hill: Madrid, España, 2001; pp 734-752, 767, 770-775.
- [37]. Yan Xinwei. Unique selective detectors for gas chromatography: Nitrogen and sulfur chemiluminescence detectors. *Journal of Separation Science*. 2006 Volume 29; pp 1931-1945.
- [38]. Montoya, S.; Páez, C. Documentación de la técnica de cromatografía de gases en el análisis de hidrocarburos alifáticos en aguas residuales. Tesis de Grado. Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia, 2012.
- [39]. Miller, J.N. ; Miller J.C. Estadística y Quimiometria para química analítica, 2da Ed.; Addison-Wesley Iberoamericana: Estados Unidos, 1993; pp 14-28
- [40]. Robinson, K.; Robinson, J. Análisis Instrumental; Prentice Hall: Madrid, 2011; pp 681-693.
- [41]. Hidalgo, K. Validación de métodos de ensayo para análisis en gases en Praxair S.C.A. Informe de Pasantía. Universidad Simón Bolívar, Facultad Ing. Química, Venezuela, 2011.
- [42]. Gas Processors Association. Analysis for Natural gas and similar Gaseous Mixtures by chromatography. GPA 2261, United States, 2000.
- [43]. Long G. L; Winefordner J. D. Report Limit of Detection. A Closer Look at the IUPAC Definition. *Analytical Chemistry*, 55(7); pp 712-724, 1983.
- [44]. American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence. ASTM D5504 – 12, West Conshohocken, PA, 2012

- [45]. Pure Appl. Chem., Vol. 74, No.5, 2002, pp. 835-855.
- [46]. Eurochem. Métodos Analíticos adecuados a su propósito. Guía de Laboratorio para la validación de Métodos y temas relacionados 2da Ed.; Mexico, 2005; pp. 67.
- [47]. Schmid, W; Martínez, R. Guía para estimar la incertidumbre de la medición [online]. Centro Nacional de Metrología, México, 2004. http://publicaciones.ops.org.ar/publicaciones/cursos_virtuales/OAA/Material/Gu%C3%ADa%20para%20estimar%20incertidumbre.pdf (accesado 22 Noviembre del 2014).
- [48]. Maroto, A. Incertidumbre en Métodos Analíticos de Rutina. Tesis Doctoral. Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, 2002.
- [49]. Jurado, M. Aplicación de Microsoft Excel a la Química Analítica: Validación de métodos analíticos. Universidad de Sevilla, Departamento de Química Analítica, Sevilla, 2008. pp. 47.
- [50]. Lamarke, A.; Zygadlo, J.; Labuckas, D.; López, L.; Torres, M.;Maestri, D. Fundamentos teórico-prácticos de química orgánica, 1era Edición; Editorial Encuentro: Argentina, Córdoba; 2008; pp 55.
- [51]. Guardado, J.; Mercader, F. Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para la validación de método y temas relacionados, 2da Edición: CENAM Mexico, Los Cués, Qro; 2005.

11. ANEXOS

ANEXO N° 01

GLOSARIO

Acondicionamiento de columna: El proceso de preparar una columna para usarla. Se eliminan de la columna los materiales volátiles calentándola a una temperatura cercana al límite superior de temperatura de la fase estacionaria mientras se pasa un gas inerte a través de ella.

Adsorbente: Un material sólido con superficie activa usado como fase estacionaria.

AEPT: Abreviatura por altura equivalente a un plato teórico. Es otro término de H, altura del plato. Se calcula dividiendo el largo de la columna por el número de platos.

Altura de pico: La altura desde la línea base hasta la cima del pico.

Altura de plato: El largo de la columna dividido por el número de platos.

Análisis cualitativo: El proceso de identificar muestras o componentes de las muestras.

Análisis cuantitativo: El proceso de determinar la cantidad o concentración de componentes en una muestra.

Ancho de pico: Normalmente se refiere al tiempo o distancia, en la base, entre las tangentes extrapoladas del pico, dibujadas en el punto de inflexión. También se refiere al ancho de un pico medido a una fracción especificada de su altura total.

Área de pico: El área bajo el pico y por encima de la línea base.

ASTM: (American Society for Testing Materials) está entre los mayores contribuyentes técnicos del ISO, y mantiene un sólido liderazgo en la definición de los materiales y métodos de prueba en casi todas las industrias, con un casi monopolio en las industrias petrolera y petroquímica.

BEP: El barril equivalente de petróleo (BEP) es una unidad de energía equivalente a la energía liberada durante la quema de un barril aproximadamente (42 galones estadounidenses o 158,9873 litros) de petróleo crudo. El BEP es utilizado por las

compañías de petróleo y gas para el balance de sus estados financieros como una forma de combinar reservas de petróleo y gas natural bajo una sola medida.

Cantidad mínima detectable: El peso de material inyectado a un cromatógrafo que da una altura de pico igual a tres veces la altura pie a pico del ruido de la línea base.

Columna: Un tubo que tiene una fase estacionaria en la que se efectúa la cromatografía.

Constante de distribución K_c : La razón de la concentración, en equilibrio, de un compuesto en la fase estacionaria a la concentración en la fase móvil.

Control de calidad (CC): En análisis químico, se refiere a los pasos dados para lograr un nivel esperado de exactitud y precisión.

Cromatografía de gases: El proceso de separación de mezclas químicas vaporizándolas y pasándolas a través de una columna cromatográfica.

Cromatografía gas Líquido: Cromatografía de gases hecha una columna con una fase estacionaria líquida,

Cromatografía gas sólido: Cromatografía de gases hecha con una columna que tiene un adsorbente sólido.

Cromatógrafo: El instrumento para efectuar la cromatografía.

Cromatograma: Un gráfico en papel de una separación cromatográfica.

Curva de calibración: Un gráfico del área o altura de los picos versus las concentraciones de masas inyectadas.

Desviación estándar: Una medida de la precisión expresada en las unidades de la medición. Expeditamente es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones de las mediciones individuales menos el promedio, dividida por el número de mediciones menos uno.

Detector selectivo: Un detector que solo responde a algunos tipos de compuestos.

Detector universal: Un detector que responde a todos los tipos de componentes de las muestras.

ECD: El detector de captura de electrones es un tipo de detector utilizado en cromatografía de gases. Fue inventado por James Lovelock. Su funcionamiento básico se basa en la emisión de una partícula β (electrón) por parte de átomos como el ^{63}Ni o tritio adsorbido sobre una placa de platino o titanio. Este detector es muy selectivo, y es sensible a la presencia de moléculas con grupos electronegativos como halógenos, peróxidos, quinonas y grupos nitro, grupos que contienen átomos de halógeno (cloro, bromo, yodo), oxígeno y nitrógeno. Otros grupos como el alcohol, amina e hidrocarburos no dan señal.

Eficiencia: Un término general usado para expresar el ancho de pico producido por una columna. La eficiencia se mide en términos del número de platos.

Eficiencia de columna: Un término que se refiere al número de platos generado por una columna.

Elución: El proceso de transportar un componente a través de la columna con una fase móvil.

Empaque (Nombre): Las partículas de fase estacionaria usadas para empacar una columna cromatográfica.

Estándar externo: Un método para calibración y análisis. La calibración se hace inyectando un conjunto de estándares de calibración. Normalmente todas las inyecciones de las muestras y de los estándares se hacen con el mismo volumen de inyección.

Estándar interno: Un compuesto especialmente seleccionado, no presente en la muestra, pero agregado a ella para análisis cualitativo o cuantitativo. Debido a que se usan las relaciones de las áreas de los picos, el volumen inyectado no requiere ser constante ni exactamente conocido.

Fase enlazada: El material de empaque consistente en un material de soporte con grupos funcionales orgánicos covalentemente enlazados a su superficie.

Fase estacionaria: La fase inmóvil en cromatografía. Una fase estacionaria consiste en un material sólido o líquido que interacciona con los solutos conforme pasan por la columna.

Fase móvil: Un término general para la fase en movimiento en cromatografía. En CG es la fase gaseosa. En cromatografía líquida es la fase líquida (eluyente).

Férula: Un anillo de metal o plástico colocado alrededor del tubo en una conexión y que se comprime contra el tubo para formar un sello a prueba de presión.

FID: Detector de ionización de llama, en este detector común de electrodos se colocan adyacentes a una llama alimentada por hidrógeno/aire cerca de la salida de la columna, y cuando los compuestos de carbono que contiene salen de la columna que se piroliza por la llama. Este detector funciona sólo para compuestos orgánicos / hidrocarburos que contiene debido a la capacidad de los carbonos para formar cationes y electrones en caso de pirólisis que genera una corriente entre los electrodos.

FPD: Detector fotométrico de llama, que utiliza un tubo fotomultiplicador para detectar líneas espectrales de los compuestos, ya que son quemados en una llama. Los compuestos que eluyen de la columna se realizan en un hidrógeno alimentado la llama que excita elementos específicos de las moléculas, y los elementos excitados (P, S, halógenos, algunos metales) emiten luz de longitudes de onda características específicas.

Gas portador: Un gas como el helio, hidrogeno o nitrógeno que sirve como fase móvil para transporte la muestra a través de la columna.

Gráfico de control: Un gráfico del comportamiento de un parámetro versus el tiempo, usado para verificar que el parámetro está dentro de especificaciones y para predecir cuándo es necesaria una reparación o el cambio de una pieza.

Gráfico de Van Deemter: Un gráfico de la velocidad del gas portador versus la altura de plato.

Inyección en columna: Se refiere al modo de inyección en el que la muestra se deposita como un líquido directamente en la columna cromatográfica en vez de vaporizarla previamente.

Inyector: El dispositivo en un cromatógrafo que inyecta un pequeño volumen de muestra al instrumento.

ISO: La Organización Internacional de Normalización, es el organismo encargado de promover el desarrollo de normas internacionales de fabricación (tanto de productos como de servicios), comercio y comunicación para todas las ramas industriales. Su función principal es la de buscar la estandarización de normas de

productos y seguridad para las empresas u organizaciones (públicas o privadas) a nivel internacional.

Isotérmico: Se refiere a trabajar un cromatógrafo de gases a temperatura constante.

Límite de detección: La concentración menor que se puede detectar. Normalmente se define como la cantidad o concentración de componente que da un pico de altura igual a 3 veces el ruido.

Límite inferior de control: El límite inferior en un gráfico de control que indica cuando el parámetro controlado esta fuera de especificaciones. Normalmente se define como el promedio menos 3 desviaciones estándares.

Límite superior de control: El límite superior de un gráfico de control que indica cuando el parámetro controlado esta fuera de especificaciones. Normalmente se define como el promedio más 3 desviaciones estándares.

Límite superior de temperatura: La temperatura máxima a la que se puede usar una fase estacionaria sin producir excesivo sangrado de columna.

MSD: El detector selectivo de masas (MSD) es un sistema de detección cromatográfica, pero además es un dispositivo “vidente”, que a través de un espectro de masas (junto con los índices de retención cromatográficos) permite elucidar la estructura del analito. Lo más interesante del MSD es su capacidad, acorde con el modo de adquisición y procesamiento de la corriente iónica, de funcionar como un sistema de detección universal, detector selectivo o detector específico.

No volátil: Se refiere a un compuesto cuya presión de vapor a las temperaturas normales del cromatógrafo de gases es demasiado pequeña para que se pueda separar por cromatografía de gases.

Numero de platos: El número de platos generado por una columna.

OSINERGMIN: Es el Organismo Supervisor de la Inversión en Energía y Minería, una institución pública encargada de regular y supervisar que las empresas del sector eléctrico, hidrocarburos y minero cumplan las disposiciones legales de las actividades que desarrollan.

Parámetro de ancho de pico: Parámetro del integrador o del sistema de datos, seleccionable por el usuario, que ayuda a distinguir entre ruido y picos.

Pico del aire: Un pico resultante de la inyección de aire.

Picos: En cromatografía, los perfiles de concentración de los componentes separados y registrados en un cromatograma.

Picos fantasmas: Los picos cromatográfica que no provienen directamente de la muestra inyectada. Los picos fantasmas normalmente provienen de contaminación de la jeringa o del inyector.

Platos teóricos: El número de platos, N , es una medida de la eficiencia de la columna. N se calcula elevando al cuadrado la razón del tiempo de retención al ancho del pico en la línea base y multiplicado por 16.

Precisión: Una medida de la reproducibilidad de las mediciones de la misma cantidad.

Programación de temperatura: La técnica de aumentar la temperatura de la columna durante una corrida en cromatografía de gases.

Puerta de inyección: Un dispositivo por el que se introducen las muestras al cromatógrafo con una jeringa.

Purgar y atrapar: Una técnica para concentrar materiales orgánicos de soluciones acuosas y de sólidos.

Rampa: Cambio de temperatura con respecto al tiempo manteniendo la presión constante.

Razón de respuesta: La razón de respuestas de dos detectores al mismo componente. Las respuestas pueden ser del mismo detector tomadas a dos longitudes de onda o de dos detectores diferentes.

Resolución: La diferencia en retención de picos adyacentes dividida por el promedio del ancho de sus picos en la base.

Retención: La tendencia de los solutos a moverse a través de la columna más lentamente que la fase móvil.

Sangrado de columna: La pérdida de fase estacionaria líquida.

Sangrado del septum: Se refiere a la liberación de materiales volátiles atrapados en el septum. Estos materiales se resorben del septum cuando se inyecta la muestra.

SCD: Detector de quimioluminiscencia de azufre (SCD) es el detector de azufre cromatográfico más sensible y selectiva disponibles para el análisis de compuestos de azufre. El SCD utiliza un plasma quemador dual para lograr alta temperatura de combustión compuestos que contienen azufre para formar monóxido de azufre (SO). Un tubo fotomultiplicador detecta la luz producida por la reacción de quimioluminiscencia de SO con ozono. Esto resulta en una respuesta lineal y equimolar a los compuestos de azufre sin la interferencia de la mayoría de matrices de muestras.

Selectividad: La razón de los factores de retención (k) de los picos adyacentes. También se llama factor de selectividad.

Selectividad del detector: La propiedad de un detector de responder solo a algunos tipos de compuestos.

Sensibilidad a la temperatura: Se refiere a los detectores que responden a pequeños cambios en la temperatura.

Sensibilidad al flujo: Se refiere a los detectores cuya respuesta cambia con el flujo.

Sistema de datos: Un sistema de cómputo para adquirir, integrar y manipular los datos cromatográfica.

Sobreponer: La capacidad de un sistema de datos de presentar o graficar dos o más cromatograma o espectros uno encima del otro.

Soporte sólido: Un sólido inerte y poroso que se recubre con la fase estacionaria líquida.

TCD: Detector de conductividad térmica es un detector de "universal" que responde a todos los compuestos, con exclusión de gas portador. El TCD compara las conductividades térmicas de dos flujos de gas - gas puro portador (también llamado gas de referencia) y el gas portador, más componentes de la muestra (también llamada efluente de la columna), el uso de un solo filamento, el diseño de una sola columna.

Temperatura programada: La técnica de aumentar la temperatura de la columna durante una corrida en cromatografía de gases.

Tiempo de retención: El tiempo medido entre la inyección y la cima del pico.

Tiempo de retención ajustado: El tiempo de retención de un pico menos el tiempo de retención de un pico no retenido.

Tiempo de travesía: El tiempo necesario para que el gas portador pase inyector al detector. Se determina midiendo el tiempo de retención de compuesto no retenido.

Velocidad de flujo: La velocidad lineal del eluyente.

Velocidad lineal: La velocidad de la fase móvil a través de la columna.

Volumen de estrato: El volumen de una columna empacada.

Volumen de pico: El volumen eluído en el lapso de tiempo de un ancho de banda en la línea base.

Volumen de retención: El volumen de gas portador que pasa a través de la columna entre la inyección y la cima del pico.

ANEXO N° 02

CERTIFICADOS DE GAS PATRON

GAS AND SUPPLY
 Gas And Supply – www.gasandsupply.com
 111 Buras Dr., Belle Chasse, LA 70037
 Phone: 504-392-2400 Fax: 504-392-9888

Prepared for:
 American Gas & Cylinder Inc
 3430 Hurricane Bay Drive
 Theodore, AL 36582
 PO# AGC-7297

CERTIFICATE OF ANALYSIS

<u>Lot Number</u> 1403070471	<u>Cylinder</u> 4884845Y	<u>Analysis Date</u> 12 Mar 14	<u>Expiration Date</u> 12 Mar 17
<u>Cylinder Pressure</u> 2000 psig	<u>Cylinder Contents</u> 211 ft ³	<u>Cylinder Size</u> 200	<u>CGA Connection</u> 350
<u>Product</u> 11-Component, Balance Methane	<u>Part Number</u> GSPP11MR200GC	<u>Grade of Product</u> Primary Standard	<u>Analytical Uncertainty</u> ≤ +/- 1 % (k=2)

Components	Requested Concentration	Analyzed Concentration
Heptane	0.001 %	0.001 %
Hexane	0.002 %	0.002 %
n-Pentane	0.003 %	0.003 %
iso-Pentane	0.003 %	0.003 %
Butane	0.05 %	0.049 %
Isobutane	0.05 %	0.049 %
Propane	0.15 %	0.164 %
Ethane	10.4 %	10.4 %
Carbon Dioxide	0.25 %	0.246 %
Nitrogen	0.75 %	0.757 %
Methane	Balance	88.326 %

Ideal Gas Properties @ 14.696 psia and 60 °F, for dry air, calculated from compositional analysis based on GPA 2172-96				
Property	GPA Term	Value (dry)	Value (sat)	Units
Gross Heating Value	H _y ^{id}	1083.850	1064.943	Htu / Ideal cu. ft.
	H _y ^{id} / Z	1086.516	1067.925	Btu / Real cu. ft.
Real Relative Density	G	0.61428	0.61464	(none)
Compressibility Factor	Z	0.99755	0.99721	(none)

Hydrocarbon Dewpoint: < 32 °F

(The blend pressure of this mixture is such that the dewpoint of the condensable gases is below 32 °F.)

Approval Signature: Anna Seayson

The calibration results published in this certificate were obtained using equipment capable of producing results that are traceable to NIST and through NIST to the International System of Units (SI) where available and applicable.

This report shall not be reproduced, except in full, without written approval of TWS Specialty Gases.
 Production records are retained for a minimum of two years; availability of records after two years is not guaranteed.



CERTIFICATE OF ANALYSIS
Grade of Product: PRIMARY STANDARD

Airgas, Inc.
600 Union Landing Road
Cinnaminson, NJ 08077
856-829-7878 Fax: 856-829-8578
www.airgas.com

Part Number:	X02NI99P80AC4YC	Reference Number:	82-124428894-1
Cylinder Number:	LL119133	Cylinder Volume:	83.4 CF
Laboratory:	ASG - Riverton - NJ	Cylinder Pressure:	2215 PSIG
Analysis Date:	Apr 21, 2014	Valve Outlet:	330
Lot Number:	82-124428894-1		

Expiration Date: Apr 21, 2017

Primary Standard Gas Mixtures are traceable to N.I.S.T. weights and/or N.I.S.T. Gas Mixture reference materials.

ANALYTICAL RESULTS

Component	Requested Concentration	Actual Concentration (Mole %)	Analytical Uncertainty
HYDROGEN SULFIDE	2.000 PPM	2.023 PPM	+/- 5%
NITROGEN	Balance		

Notes: GMIS STANDARD
CC273703
4.856 PPM H₂S / N₂
AMETEK AE-921-S411 H₂S : NDUV


Approved for Release



IWS Gas And Supply - www.gasandsupply.com
111 Buras Dr., Belle Chasse, LA 70037
Phone: 504-392-2400 Fax: 504-392-9888

Prepared for:
American Gas & Cylinder Inc
3430 Hurricane Bay Drive
Theodore AL 36582
PO# AGC-6536

CERTIFICATE OF ANALYSIS

<u>Lot Number</u> 1202280454	<u>Cylinder</u> ET0005050	<u>Analysis Date</u> 29 Feb 14	<u>Expiration Date</u> 29 Feb 17
<u>Cylinder Pressure</u> 2215 psia	<u>Cylinder Contents</u> 71.5 ft ³	<u>Cylinder Size</u> 80 AL	<u>CGA Connection</u> 330
<u>Product</u> 2.15 ppm Hydrogen Sulfide Balance Nitrogen	<u>Part Number</u> GSPCNHS2.15P80C	<u>Grade of Product</u> Certified Standard	<u>Analytical Uncertainty</u> ≤ +/- 5 % (k=2)

<u>Component</u>	<u>Requested mol Concentration</u>	<u>Analyzed mol Concentration</u>	<u>Analytical Method(s)</u>
Hydrogen Sulfide	1.015 ppm	1.015 ppm	D, I
Nitrogen	Balance	Balance	D

1202280454

Cylinder Pressure
2215 psia

Approval Signature: Chen Chen

Equipment, instruments and standards used in the production and verification of this gas mixture were verified or calibrated using NIST reference materials or weights, where available and applicable.

This report shall not be reproduced, except in full, without written approval of IWS Specialty Gases.
Production records are retained for a minimum of two years; availability of records after two years is not guaranteed.

Analytical Methods

- | | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|--|
| A Electrolysis | F Paramagnetic | K GC with flame ionization detector |
| B Electrochemical Reduction | G Plasma Discharge | L GC with thermal conductivity detector |
| C Flame Ionization | H Thermal Conductivity | M Reported by supplier |
| D Gravimetric | I GC chemiluminescence detector | N Chemiluminescence |
| E Non-dispersive Infrared | J GC with electron capture detector | O GC with pulsed discharge ionization detector |



CERTIFICATE OF ANALYSIS
Grade of Product: CERTIFIED STANDARD-SPEC

Airgas Specialty Gases

1075 Cincalare Drive
Port Allen, LA 70767
225-388-0900 Fax: 225-388-0650
www.airgas.com

Part Number: X10ME87C15ACKDC Reference Number: 83-124287550-1
Cylinder Number: CC360091 Cylinder Volume: 162.2 CF
Laboratory: ASG - Port Allen - LA Cylinder Pressure: 2016 PSIG
Analysis Date: Nov 10, 2014 Valve Outlet: 350

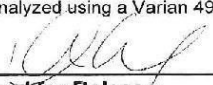
Expiration Date: Nov 10, 2017

Product composition verified by direct comparison to calibration standards traceable to NIST ASTM Class 1 weights and/or NIST gas mixture reference materials.

ANALYTICAL RESULTS

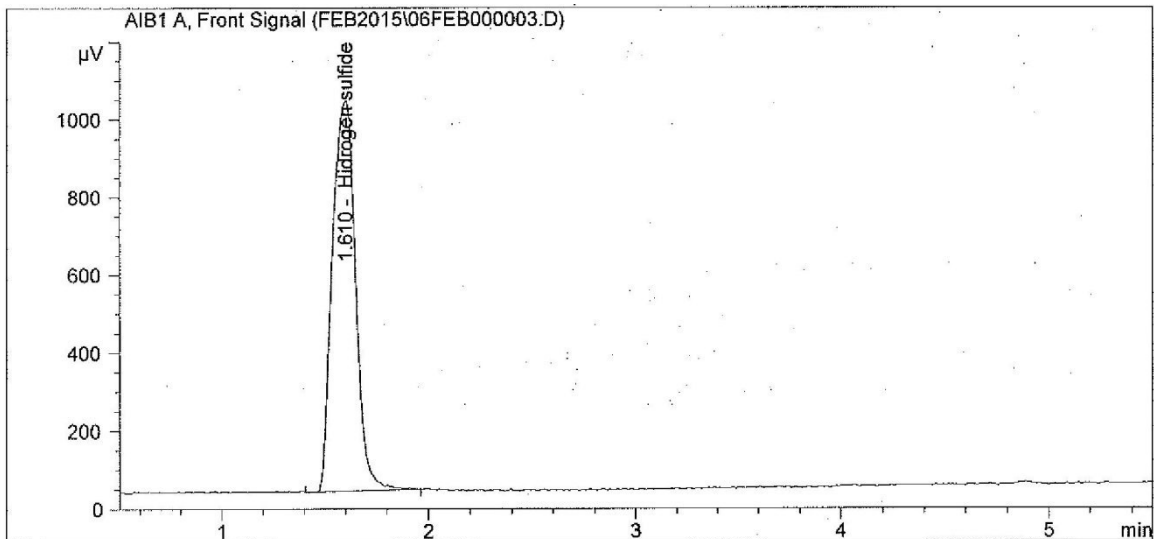
Component	Requested Concentration	Actual Concentration (Mole %)	Analytical Uncertainty
HEXANE	0.0300 %	0.0307 %	+/- 1%
ISOBUTANE	0.1000 %	0.1024 %	+/- 1%
ISOPENTANE	0.1000 %	0.1030 %	+/- 1%
N BUTANE	0.1000 %	0.1002 %	+/- 1%
N PENTANE	0.1000 %	0.1024 %	+/- 1%
CARBON DIOXIDE	0.3000 %	0.3070 %	+/- 1%
PROPANE	0.3000 %	0.3037 %	+/- 1%
NITROGEN	1.000 %	1.005 %	+/- 1%
ETHANE	10.00 %	10.05 %	+/- 1%
METHANE	Balance		

Notes: Analyzed using a Varian 4900 Micro GC with FID and TCD against standard #3404-1

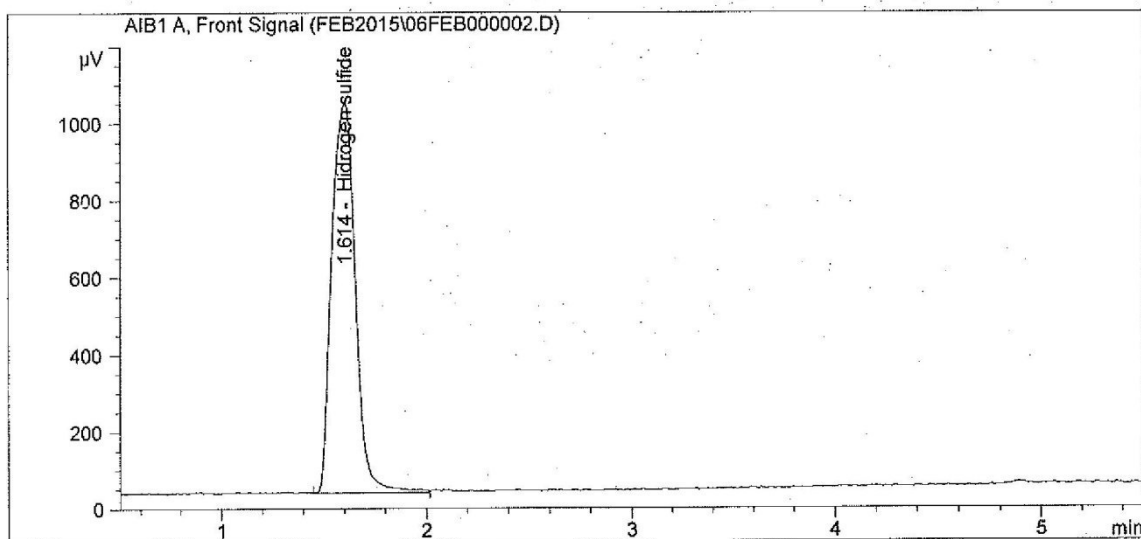

Approved for Release

ANEXO N° 03

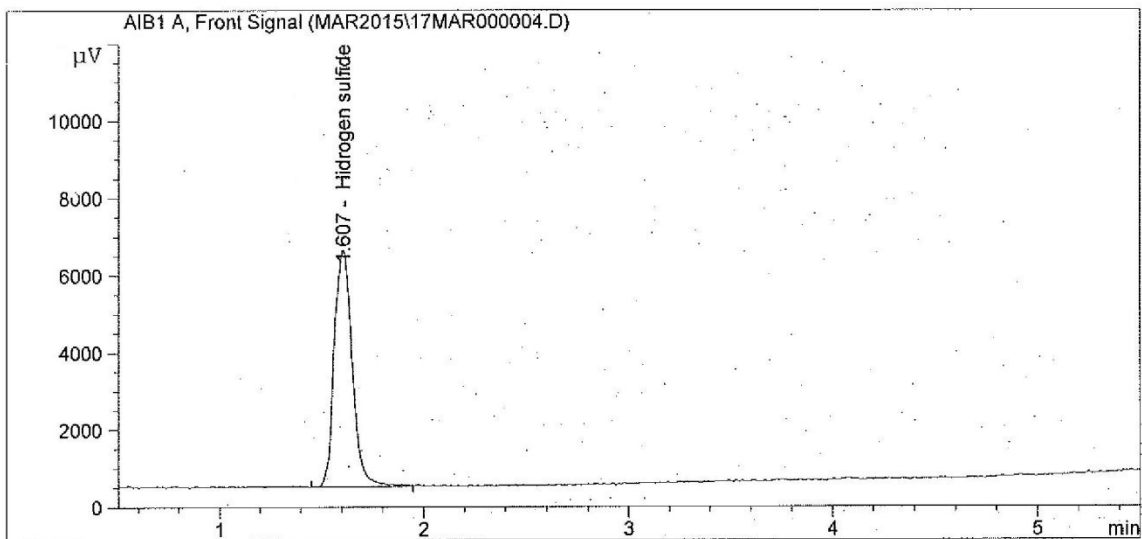
CROAMTOGRAMAS



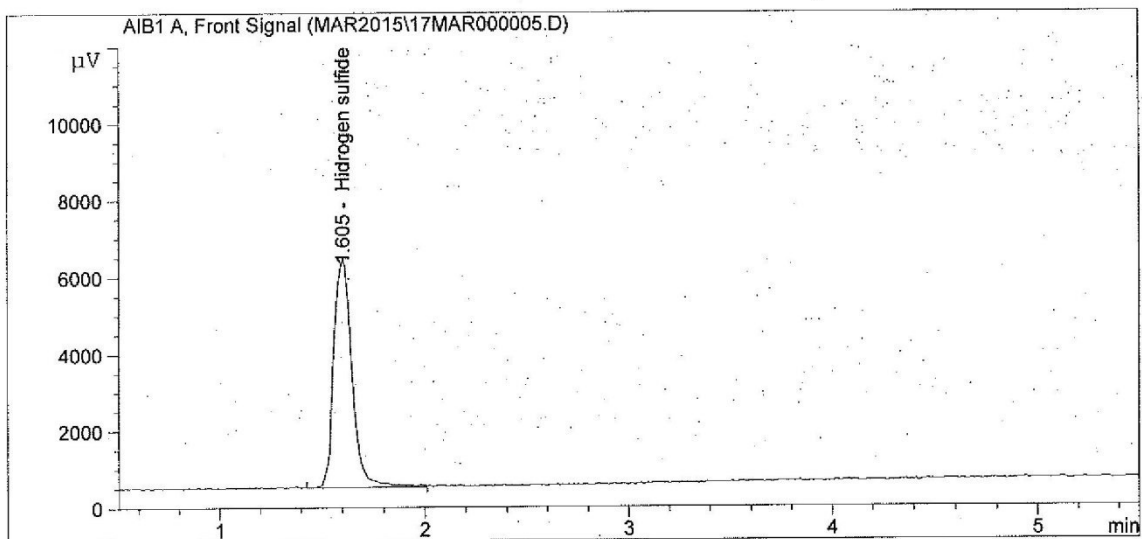
RetTime [min]	Type	Area [µV*s]	Amount [ppm]	Grp	Name
1.610	BB	7.81856e4	0.1056		Hydrogen sulfide



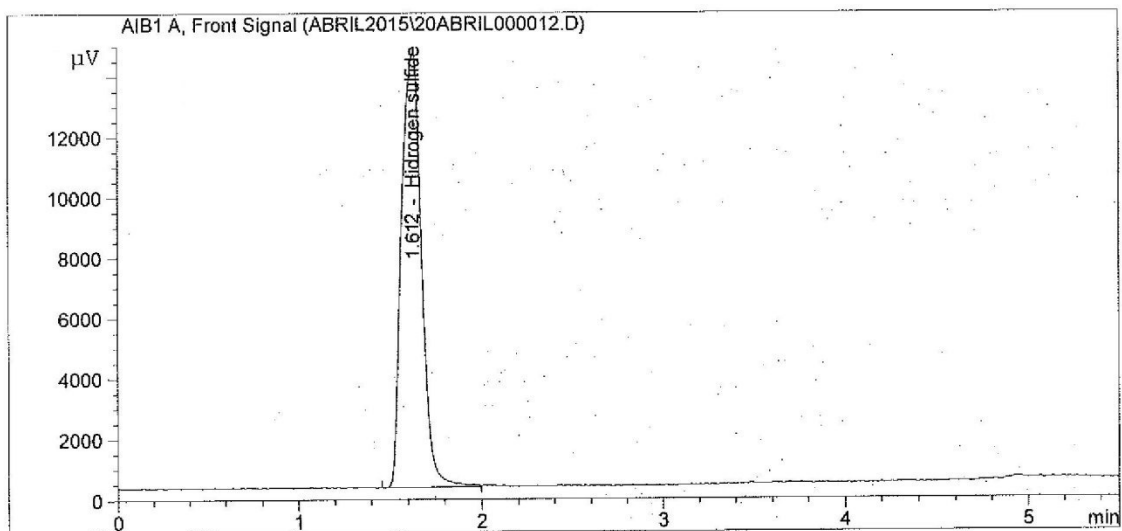
RetTime [min]	Type	Area [µV*s]	Amount [ppm]	Grp	Name
1.614	BV	4232.98461	0.1060		Hydrogen sulfide



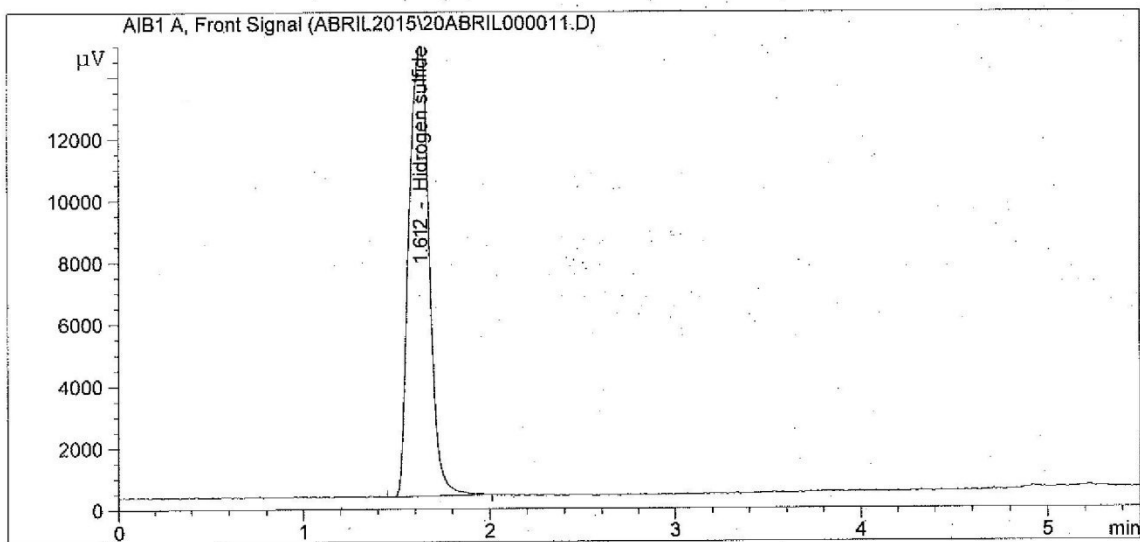
RetTime [min]	Type	Area [$\mu V \cdot s$]	Amount [ppm]	Grp	Name
1.607	BB	40508.9679	1.0146		Hydrogen sulfide



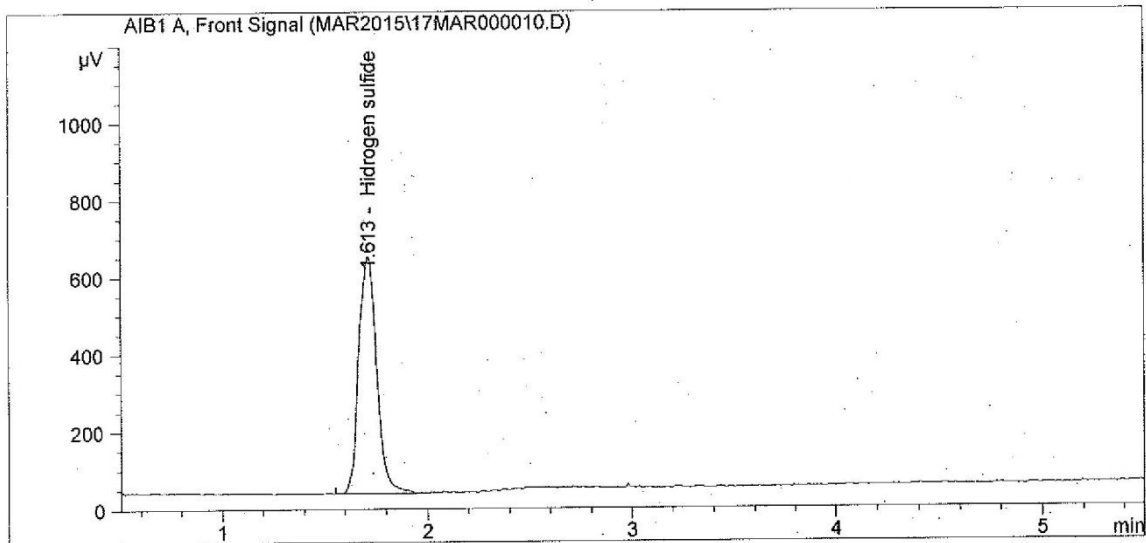
RetTime [min]	Type	Area [$\mu V \cdot s$]	Amount [ppm]	Grp	Name
1.605	VB	40512.16548	2.0150		Hydrogen sulfide



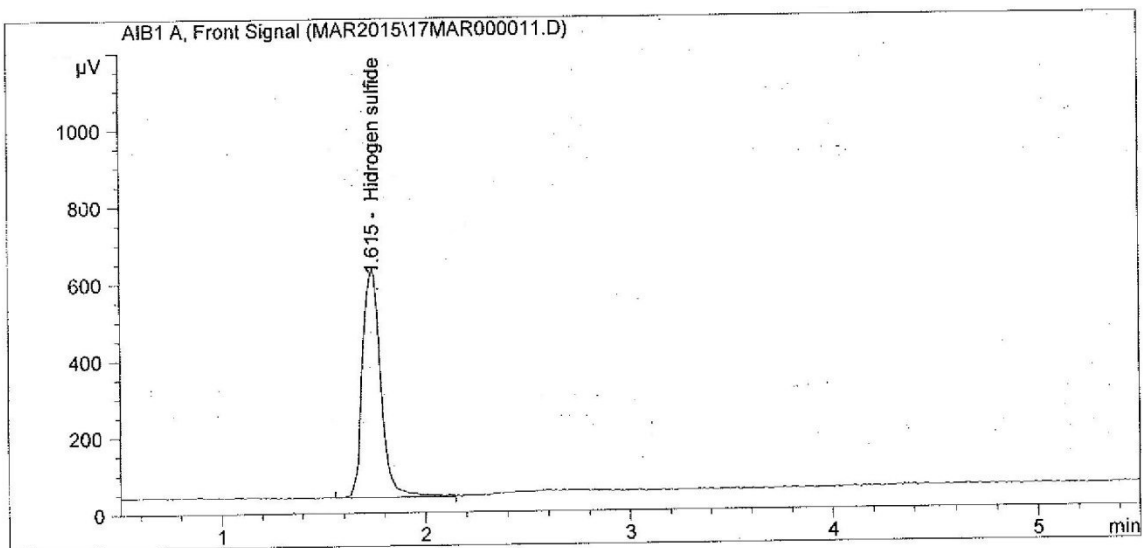
RetTime [min]	Type	Area [$\mu V \cdot s$]	Amount [ppm]	Grp	Name
1.612	BBAS	80760.26589	2.0220		Hidrogen sulfide



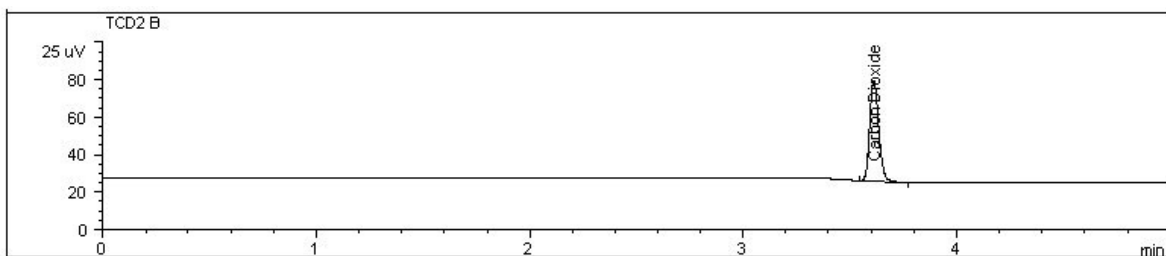
RetTime [min]	Type	Area [$\mu V \cdot s$]	Amount [ppm]	Grp	Name
1.612	BB S	80760.26589	2.0230		Hidrogen sulfide



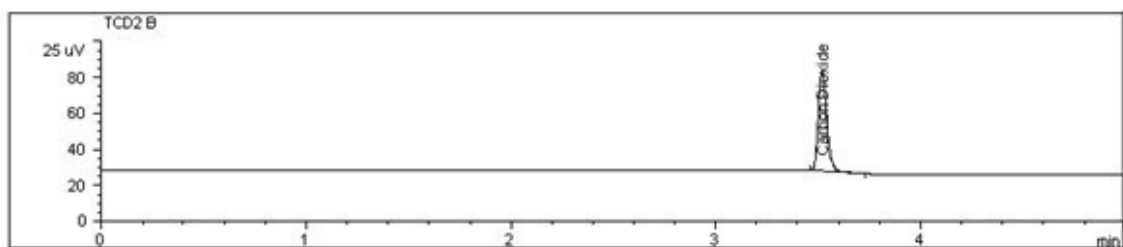
RetTime [min]	Type	Area [$\mu\text{V}\cdot\text{s}$]	Amount [ppm]	Grp	Name
1.613	BV	654.7051	1.64382e-2		Hydrogen sulfide



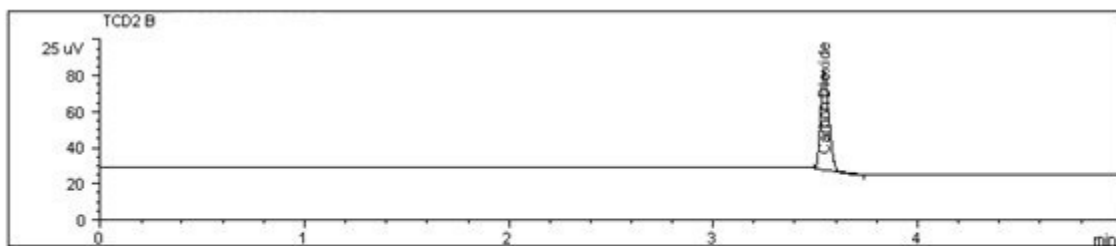
RetTime [min]	Type	Area [$\mu\text{V}\cdot\text{s}$]	Amount [ppm]	Grp	Name
1.615	BV	660.4407	1.65457e-2		Hydrogen sulfide



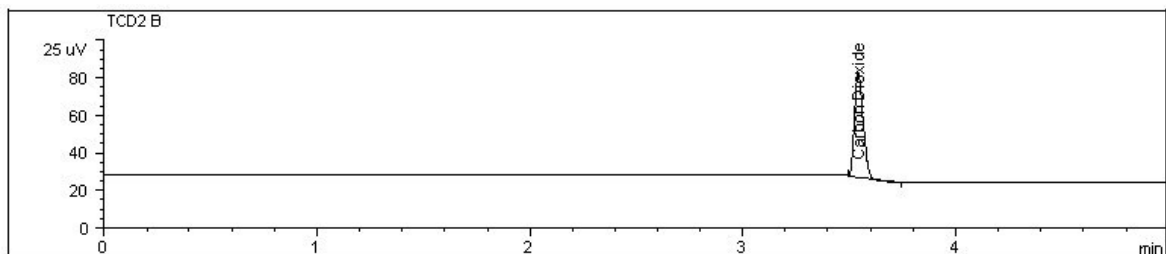
RetTime [min]	Type	Area	Norm %	Grp	Name
3.565	BP	158.0045	0.245920		Carbon Dioxide



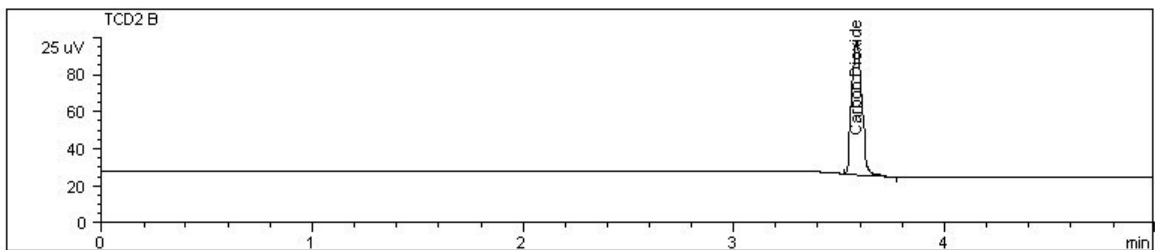
RetTime [min]	Type	Area	Norm %	Grp	Name
3.567	PB	162.1260	0.246280		Carbon Dioxide



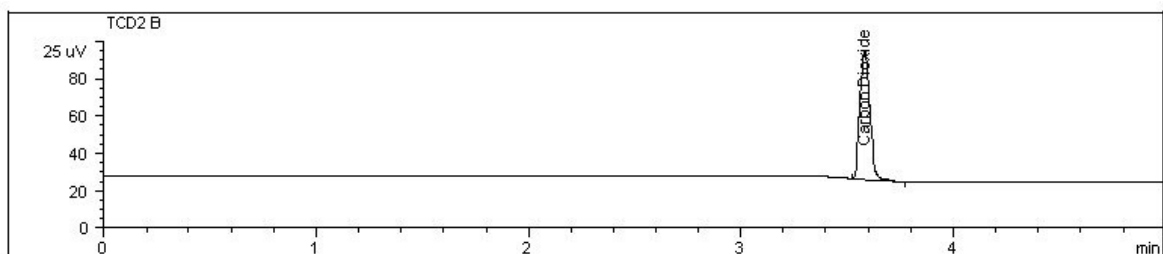
RetTime [min]	Type	Area	Norm %	Grp	Name
3.566	BP	140.1057	0.215012		Carbon Dioxide



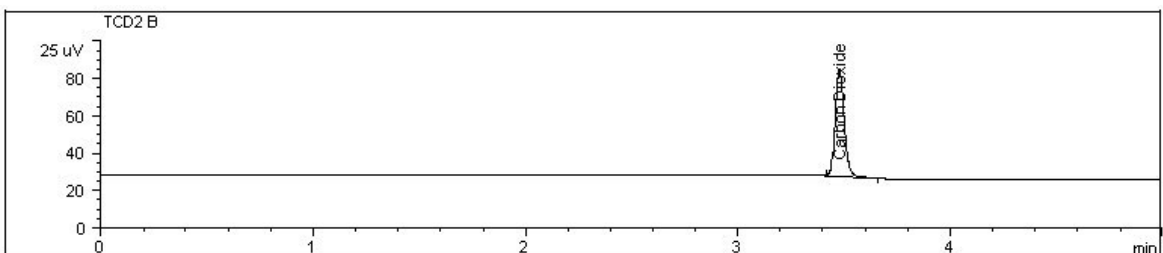
RetTime [min]	Type	Area	Norm %	Grp	Name
3.567	BP	140.3590	0.216598		Carbon Dioxide



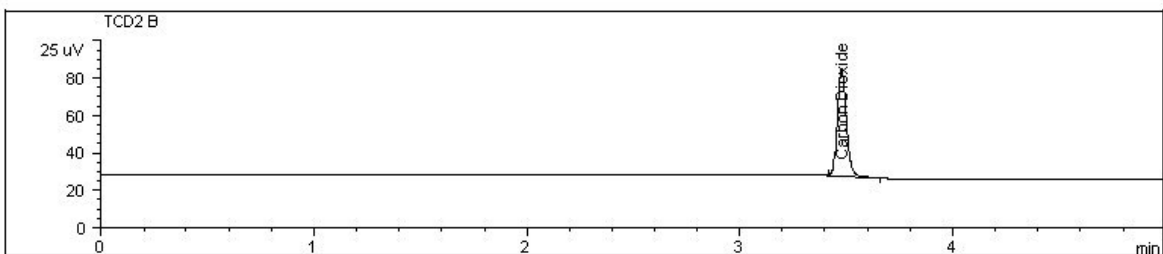
RetTime [min]	Type	Area	Norm %	Grp	Name
3.565	PP	200.0587	0.306960		Carbon Dioxide



RetTime [min]	Type	Area	Norm %	Grp	Name
3.568	PP	200.0385	0.304531		Carbon Dioxide



RetTime [min]	Type	Area	Norm %	Grp	Name
3.566	BB	169.2982	0.257175		Carbon Dioxide



RetTime [min]	Seq	Type	Area	Amt/Area	Norm %	Grp	Name
3.564	2	BB	170.3659	1.51133e-3	0.258797		Carbon Dioxide

ANEXO N° 04

**American Society for Testing and Materials. Standard test method for
analysis of natural gas by gas chromatography. ASTM D 1945**



Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography¹

This standard is issued under the fixed designation D 1945; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope*

1.1 This test method covers the determination of the chemical composition of natural gases and similar gaseous mixtures within the range of composition shown in Table 1. This test method may be abbreviated for the analysis of lean natural gases containing negligible amounts of hexanes and higher hydrocarbons, or for the determination of one or more components, as required.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 2597 Test Method for Analysis of Demethanized Hydrocarbon Liquid Mixtures Containing Nitrogen and Carbon Dioxide by Gas Chromatography²

D 3588 Practice for Calculating Heat Value, Compressibility Factor, and Relative Density (Specific Gravity) of Gaseous Fuels³

E 260 Practice for Packed Column Gas Chromatography⁴

3. Summary of Test Method

3.1 Components in a representative sample are physically separated by gas chromatography (GC) and compared to calibration data obtained under identical operating conditions from a reference standard mixture of known composition. The numerous heavy-end components of a sample can be grouped into irregular peaks by reversing the direction of the carrier gas through the column at such time as to group the heavy ends either as C₅ and heavier, C₆ and heavier, or C₇ and heavier. The

TABLE 1 Natural Gas Components and Range of Composition Covered

Component	Mol %
Helium	0.01 to 10
Hydrogen	0.01 to 10
Oxygen	0.01 to 20
Nitrogen	0.01 to 100
Carbon dioxide	0.01 to 20
Methane	0.01 to 100
Ethane	0.01 to 100
Hydrogen sulfide	0.3 to 30
Propane	0.01 to 100
Isobutane	0.01 to 10
<i>n</i> -Butane	0.01 to 10
Neopentane	0.01 to 2
Isopentane	0.01 to 2
<i>n</i> -Pentane	0.01 to 2
Hexane isomers	0.01 to 2
Heptanes+	0.01 to 1

composition of the sample is calculated by comparing either the peak heights, or the peak areas, or both, with the corresponding values obtained with the reference standard.

4. Significance and Use

4.1 This test method is of significance for providing data for calculating physical properties of the sample, such as heating value and relative density, or for monitoring the concentrations of one or more of the components in a mixture.

5. Apparatus

5.1 *Detector*—The detector shall be a thermal-conductivity type, or its equivalent in sensitivity and stability. The thermal conductivity detector must be sufficiently sensitive to produce a signal of at least 0.5 mV for 1 mol % *n*-butane in a 0.25-mL sample.

5.2 *Recording Instruments*—Either strip-chart recorders or electronic integrators, or both, are used to display the separated components. Although a strip-chart recorder is not required when using electronic integration, it is highly desirable for evaluation of instrument performance.

5.2.1 The recorder shall be a strip-chart recorder with a full-range scale of 5 mV or less (1 mV preferred). The width of the chart shall be not less than 150 mm. A maximum pen response time of 2 s (1 s preferred) and a minimum chart speed of 10 mm/min shall be required. Faster speeds up to 100 mm/min are desirable if the chromatogram is to be interpreted using manual methods to obtain areas.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D03 on Gaseous Fuels and is the direct responsibility of Subcommittee D03.07 on Analysis of Chemical Composition of Gaseous Fuels.

Current edition approved May 10, 2003. Published July 2003. Originally approved in 1962. Last previous edition approved in 2001 as D1945–96(2001).

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.02.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.05.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.02.

5.2.2 *Electronic or Computing Integrators*—Proof of separation and response equivalent to that for a recorder is required for displays other than by chart recorder. Baseline tracking with tangent skim peak detection is recommended.

5.3 *Attenuator*—If the chromatogram is to be interpreted using manual methods, an attenuator must be used with the detector output signal to maintain maximum peaks within the recorder chart range. The attenuator must be accurate to within 0.5 % between the attenuator range steps.

5.4 Sample Inlet System:

5.4.1 The sample inlet system shall be constructed of materials that are inert and nonadsorptive with respect to the components in the sample. The preferred material of construction is stainless steel. Copper, brass, and other copper-bearing alloys are unacceptable. The sample inlet system from the cylinder valve to the GC column inlet must be maintained at a temperature constant to $\pm 1^\circ\text{C}$.

5.4.2 Provision must be made to introduce into the carrier gas ahead of the analyzing column a gas-phase sample that has been entrapped in a fixed volume loop or tubular section. The fixed loop or section shall be so constructed that the total volume, including dead space, shall not normally exceed 0.5 mL at 1 atm. If increased accuracy of the hexanes and heavier portions of the analysis is required, a larger sample size may be used (see Test Method D 2597). The sample volume must be reproducible such that successive runs agree within 1 % on each component. A flowing sample inlet system is acceptable as long as viscosity effects are accounted for.

NOTE 1—The sample size limitation of 0.5 mL or smaller is selected relative to linearity of detector response, and efficiency of column separation. Larger samples may be used to determine low-quantity components to increase measurement accuracy.

5.4.3 An optional manifold arrangement for entering vacuum samples is shown in Fig. 1.

5.5 Column Temperature Control:

5.5.1 *Isothermal*—When isothermal operation is used, maintain the analyzer columns at a temperature constant to 0.3°C during the course of the sample run and corresponding reference run.

5.5.2 *Temperature Programming*—Temperature programming may be used, as feasible. The oven temperature shall not exceed the recommended temperature limit for the materials in the column.

5.6 *Detector Temperature Control*—Maintain the detector temperature at a temperature constant to 0.3°C during the course of the sample run and the corresponding reference run. The detector temperature shall be equal to or greater than the maximum column temperature.

5.7 *Carrier Gas Controls*—The instrument shall be equipped with suitable facilities to provide a flow of carrier gas through the analyzer and detector at a flow rate that is constant to 1 % throughout the analysis of the sample and the reference standard. The purity of the carrier gas may be improved by flowing the carrier gas through selective filters prior to its entry into the chromatograph.

5.8 Columns:

5.8.1 The columns shall be constructed of materials that are inert and nonadsorptive with respect to the components in the sample. The preferred material of construction is stainless steel. Copper and copper-bearing alloys are unacceptable.

5.8.2 An adsorption-type column and a partition-type column may be used to make the analysis.

NOTE 2—See Practice E 260.

5.8.2.1 *Adsorption Column*—This column must completely separate oxygen, nitrogen, and methane. A 13X molecular sieve 80/100 mesh is recommended for direct injection. A 5A column can be used if a pre-cut column is present to remove interfering hydrocarbons. If a recorder is used, the recorder pen must return to the baseline between each successive peak. The resolution (R) must be 1.5 or greater as calculated in the following equation:

$$R(1,2) = \frac{x_2 - x_1}{y_2 + y_1} \times 2, \quad (1)$$

where x_1 , x_2 are the retention times and y_1 , y_2 are the peak widths. Fig. 2 illustrates the calculation for resolution. Fig. 3 is a chromatogram obtained with an adsorption column.

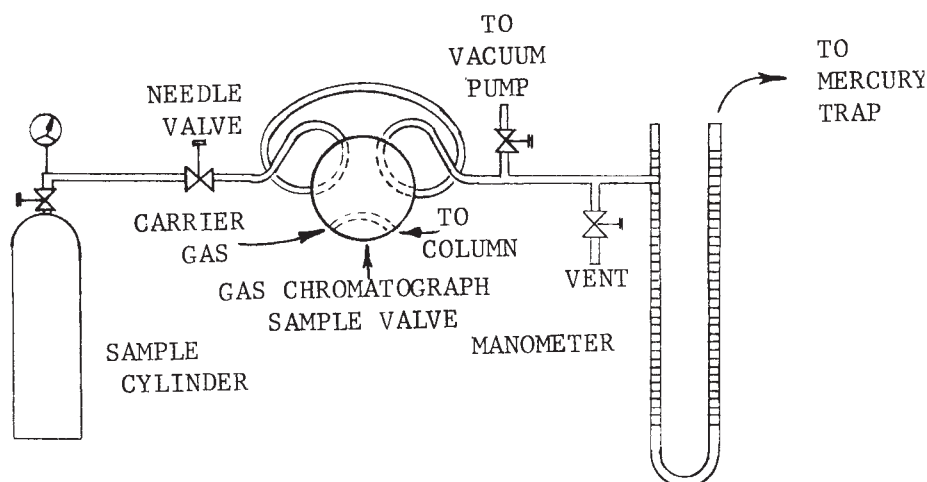


FIG. 1 Suggested Manifold Arrangement for Entering Vacuum Samples

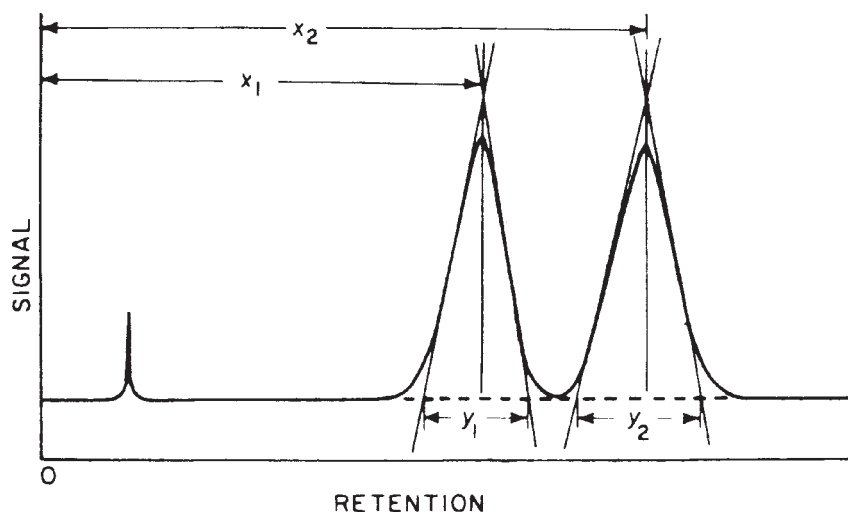


FIG. 2 Calculation for Resolution

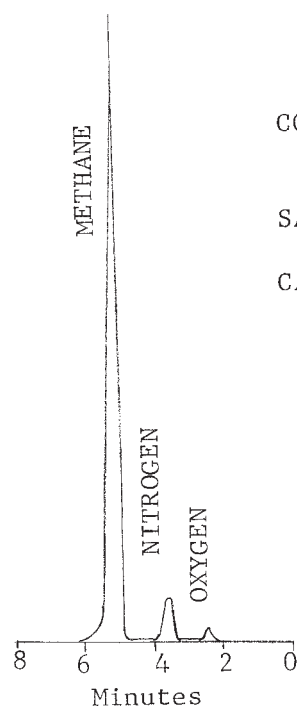


FIG. 3 Separation Column for Oxygen, Nitrogen, and Methane (See Annex A2)

COLUMN: 2 meter Type 13X molecular sieve, 80-100 mesh

SAMPLE SIZE: 0.25 mL.

CARRIER GAS: Helium @ 30 mL./min.

5.8.2.2 Partition Column—This column must separate ethane through pentanes, and carbon dioxide. If a recorder is used, the recorder pen must return to the base line between each peak for propane and succeeding peaks, and to base line within 2 % of full-scale deflection for components eluted ahead of propane, with measurements being at the attenuation of the peak. Separation of carbon dioxide must be sufficient so that a 0.25-mL sample containing 0.1-mol % carbon dioxide will produce a clearly measurable response. The resolution (R) must be 1.5 or greater as calculated in the above equation. The separation should be completed within 40 min, including reversal of flow after n -pentane to yield a group response for hexanes and heavier components. Figs. 4-6 are examples of chromatograms obtained on some of the suitable partition columns.

5.8.3 General—Other column packing materials that provide satisfactory separation of components of interest may be used (see Fig. 7). In multicolumn applications, it is preferred to use front-end backflush of the heavy ends.

NOTE 3—The chromatograms in Figs. 3-8 are only illustrations of typical separations. The operating conditions, including columns, are also typical and are subject to optimization by competent personnel.

5.9 Drier—Unless water is known not to interfere in the analysis, a drier must be provided in the sample entering system, ahead of the sample valve. The drier must remove moisture without removing selective components to be determined in the analysis.

NOTE 4—See A2.2 for preparation of a suitable drier.

COLUMN-25% BMEE on Chromosorb P,
7 meters @ 25°C

CARRIER GAS: Helium @ 40 mL./min.

SAMPLE SIZE: 0.25 mL.

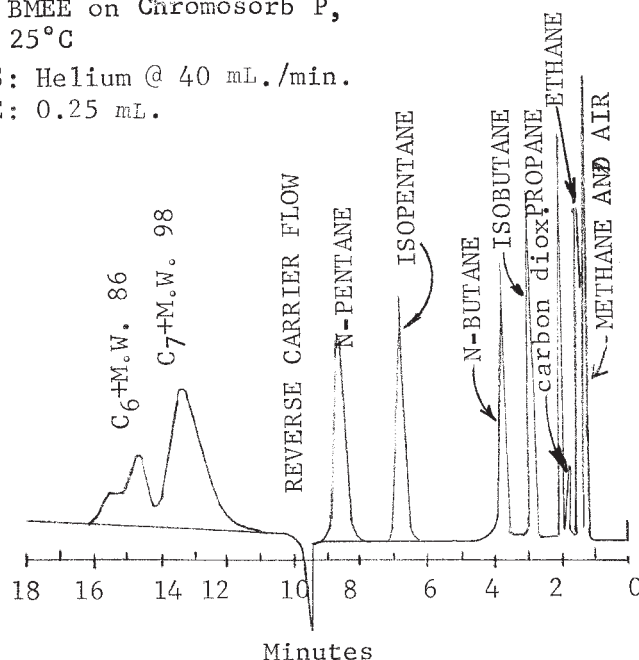


FIG. 4 Chromatogram of Natural Gas (BMEE Column) (See Annex A2)

COLUMN: Chromosorb PAW, 200/500, 10m

CARRIER GAS: Helium @ 40 mL./min.

SAMPLE SIZE: 0.25 mL.

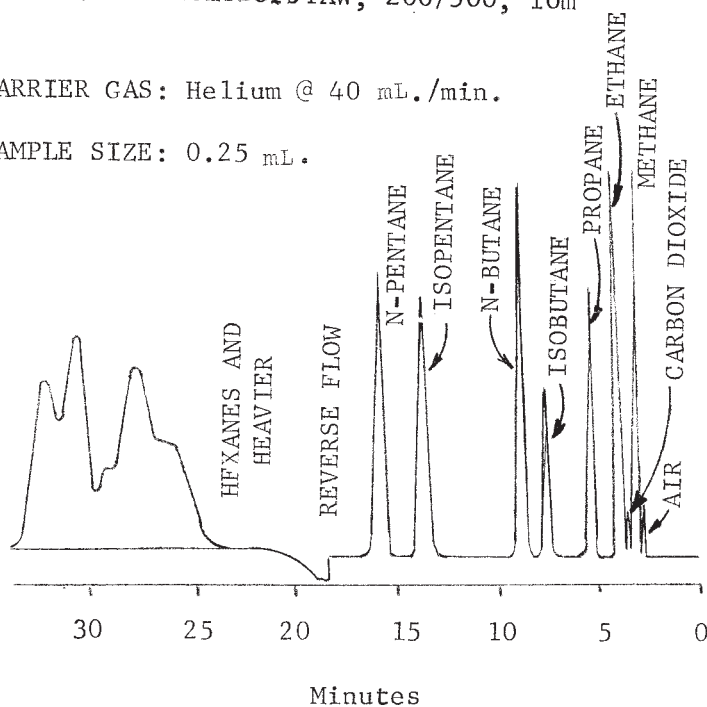


FIG. 5 Chromatogram of Natural Gas (Silicone 200/500 Column) (See Annex A2)

5.10 *Valves*—Valves or sample splitters, or both, are required to permit switching, backflushing, or for simultaneous analysis.

5.11 *Manometer*—May be either U-tube type or well type equipped with an accurately graduated and easily read scale covering the range 0 to 900 mm (36 in.) of mercury or larger. The U-tube type is useful, since it permits filling the sample loop with up to two atmospheres of sample pressure, thus

extending the range of all components. The well type inherently offers better precision and is preferred when calibrating with pure components. Samples with up to one atmosphere of pressure can be entered. With either type manometer the mm scale can be read more accurately than the inch scale. Caution should be used handling mercury because of its toxic nature. Avoid contact with the skin as much as possible. Wash thoroughly after contact.

COLUMN: DIDP-3meter +DMS-6meter
@ 35°C.

CARRIER GAS: Helium @ 75 mL./min.

SAMPLE SIZE: 0.5 mL.

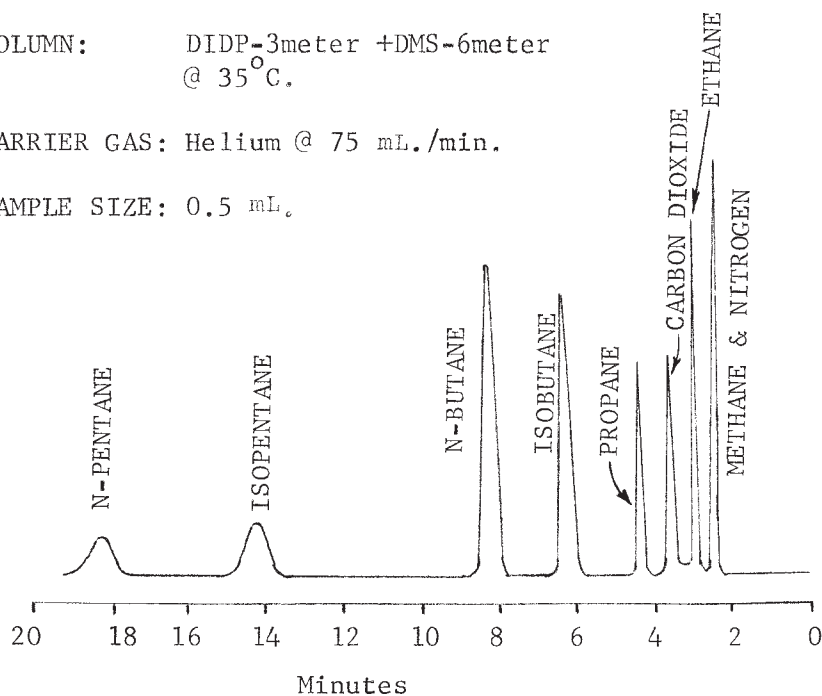


FIG. 6 Chromatogram of Natural Gas (See Annex A2)

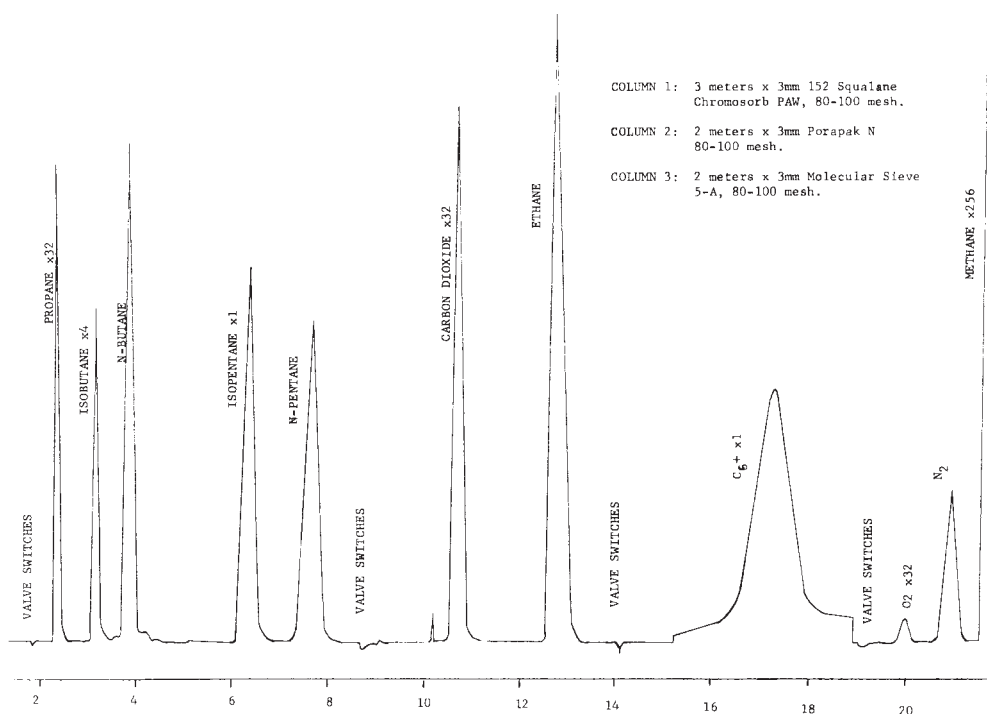


FIG. 7 Chromatogram of Natural Gas (Multi-Column Application) (See Annex A2)

5.12 *Vacuum Pump*—Must have the capability of producing a vacuum of 1 mm of mercury absolute or less.

6. Preparation of Apparatus

6.1 *Linearity Check*—To establish linearity of response for the thermal conductivity detector, it is necessary to complete the following procedure:

6.1.1 The major component of interest (methane for natural gas) is charged to the chromatograph by way of the fixed-size sample loop at partial pressure increments of 13 kPa (100 mm Hg) from 13 to 100 kPa (100 to 760 mm Hg) or the prevailing atmospheric pressure.

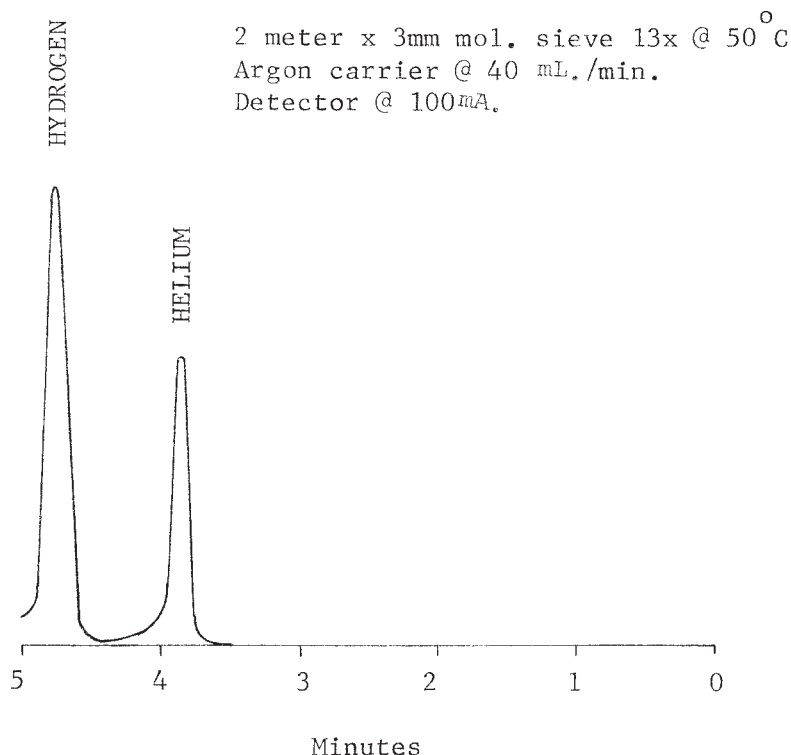


FIG. 8 Separation of Helium and Hydrogen

6.1.2 The integrated peak responses for the area generated at each of the pressure increments are plotted versus their partial pressure (see Fig. 9).

6.1.3 The plotted results should yield a straight line. A perfectly linear response would display a straight line at a 45° angle using the logarithmic values.

6.1.4 Any curved line indicates the fixed volume sample loop is too large. A smaller loop size should replace the fixed volume loop and 6.1.1 through 6.1.4 should be repeated (see Fig. 9).

6.1.5 The linearity over the range of interest must be known for each component. It is useful to construct a table noting the response factor deviation in changing concentration. (See Table 2 and Table 3).

6.1.6 It should be noted that nitrogen, methane, and ethane exhibit less than 1 % compressibility at atmospheric pressure. Other natural gas components do exhibit a significant compressibility at pressures less than atmospheric.

6.1.7 Most components that have vapor pressures of less than 100 kPa (15 psia) cannot be used as a pure gas for a linearity study because they will not exhibit sufficient vapor pressure for a manometer reading to 100 kPa (760 mm Hg). For these components, a mixture with nitrogen or methane can be used to establish a partial pressure that can extend the total pressure to 100 kPa (760 mm Hg). Using Table 4 for vapor pressures at 38°C (100°F), calculate the maximum pressure to which a given component can be blended with nitrogen as follows:

$$B = (100 \times V)/i \quad (2)$$

$$P = (i \times M)/100 \quad (3)$$

where:

B = blend pressure, max, kPa (mm Hg);

V = vapor pressure, kPa (mm Hg);

i = mol %;

P = partial pressure, kPa (mm Hg); and

M = manometer pressure, kPa (mm Hg).

6.2 . Procedure for Linearity Check:

6.2.1 Connect the pure-component source to the sample-entry system. Evacuate the sample-entry system and observe the manometer for leaks. (See Fig. 1 for a suggested manifold arrangement.) The sample-entry system must be vacuum tight.

6.2.2 Carefully open the needle valve to admit the pure component up to 13 kPa (100 mm Hg) of partial pressure.

6.2.3 Record the exact partial pressure and actuate the sample valve to place the sample onto the column. Record the peak area of the pure component.

6.2.4 Repeat 6.2.3 for 26, 39, 52, 65, 78, and 91 kPa (200, 300, 400, 500, 600, and 700 mm Hg) on the manometer, recording the peak area obtained for sample analysis at each of these pressures.

6.2.5 Plot the area data (x axis) versus the partial pressures (y axis) on a linear graph as shown in Fig. 9.

6.2.6 An alternative method is to obtain a blend of all the components and charge the sample loop at partial pressure over the range of interest. If a gas blender is available, the mixture can be diluted with methane thereby giving response curves for all the components. (**Warning**—If it is not possible to obtain information on the linearity of the available gas chromatograph detector for all of the test gas components, then as a minimum requirement the linearity data must be obtained for any gas

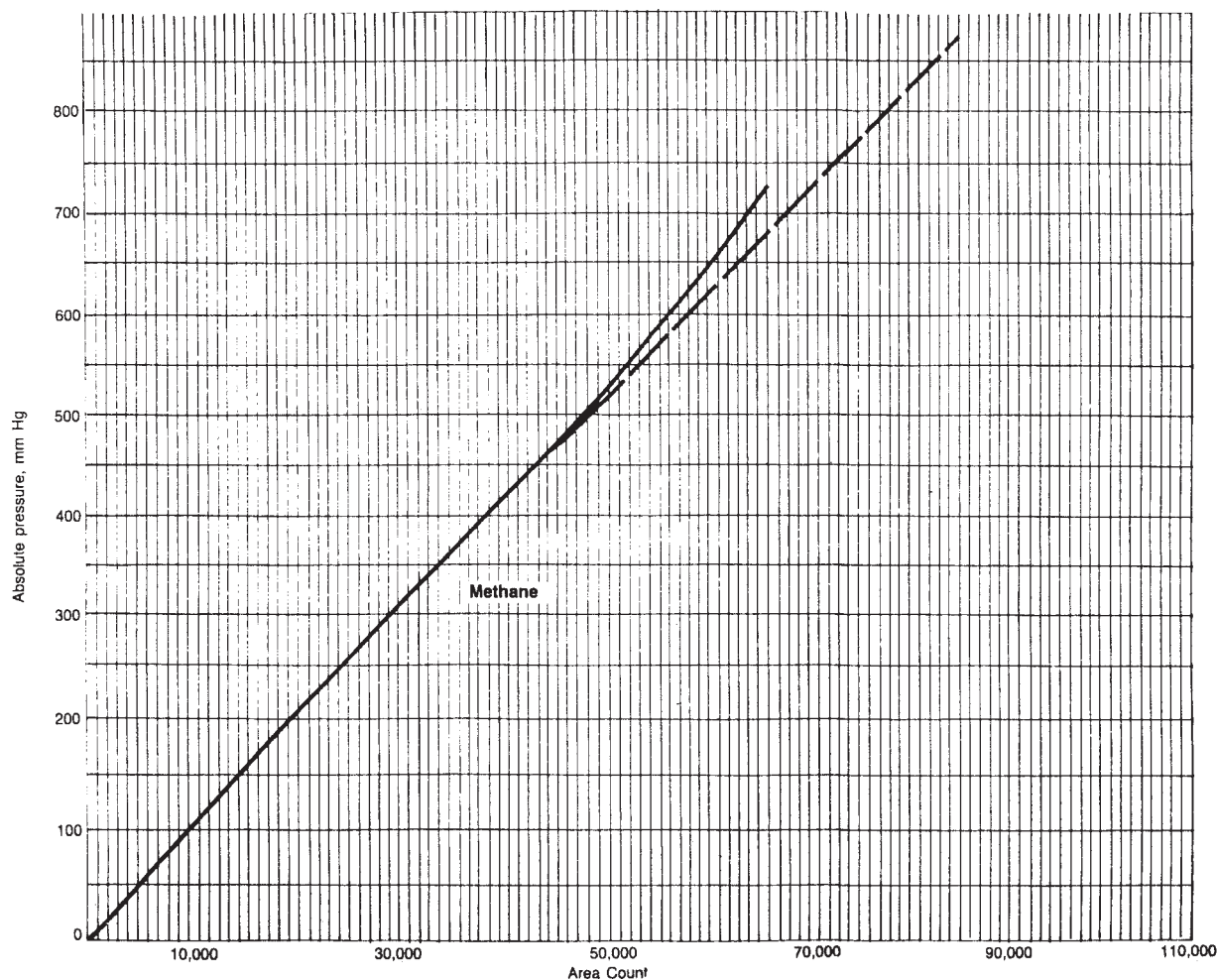


FIG. 9 Linearity of Detector Response

TABLE 2 Linearity Evaluation of Methane

S/B diff = (low mole % – high mole %)/low mole % × 100

B area	S mole %	S/B mole %/area	S/B diff., % on low value
223 119 392	51	2.2858e-07	
242 610 272	56	2.3082e-07	–0.98
261 785 320	61	2.3302e-07	–0.95
280 494 912	66	2.3530e-07	–0.98
299 145 504	71	2.3734e-07	–0.87
317 987 328	76	2.3900e-07	–0.70
336 489 056	81	2.4072e-07	–0.72
351 120 721	85	2.4208e-07	–0.57

TABLE 3 Linearity Evaluation for Nitrogen

S/B diff = (low mole % – high mole %)/low mole % × 100

B area	S mole %	S/B mole %/area	S/B diff., % on low value
5 879 836	1	1.7007e-07	
29 137 066	5	1.7160e-07	–0.89
57 452 364	10	1.7046e-07	–1.43
84 953 192	15	1.7657e-07	–1.44
111 491 232	20	1.7939e-07	–1.60
137 268 784	25	1.8212e-07	–1.53
162 852 288	30	1.8422e-07	–1.15
187 232 496	35	1.8693e-07	–1.48

component that exceeds a concentration of 5 mol%. Chromatographs are not truly linear over wide concentration ranges and linearity should be established over the range of interest.)

7. Reference Standards

7.1 Moisture-free gas mixtures of known composition are required for comparison with the test sample. They must contain known percents of the components, except oxygen (Note 5), that are to be determined in the unknown sample. All components in the reference standard must be homogenous in the vapor state at the time of use. The concentration of a component in the reference standard gas should not be less than

one half nor more than twice the concentration of the corresponding component in the test gas.

NOTE 5—Unless the reference standard is stored in a container that has been tested and proved for inertness to oxygen, it is preferable to calibrate for oxygen by an alternative method.

7.2 Preparation—A reference standard may be prepared by blending pure components. Diluted dry air is a suitable standard for oxygen and nitrogen (see 8.5.1).^{5,6}

⁵ A suitable reference standard is available from Scott Specialty Gases Inc., Plumsteadville, PA.

TABLE 4 Vapor Pressure at 38°C (100°F)^A

Component	kPa absolute	psia
Nitrogen	>34 500	>5000
Methane	>34 500	>5000
Carbon dioxide	>5 520	>800
Ethane	>5 520	>800
Hydrogen sulfide	2 720	395
Propane	1 300	189
Isobutane	501	72.6
<i>n</i> -Butane	356	51.7
Isopentane	141	20.5
<i>n</i> -Pentane	108	15.6
<i>n</i> -Hexane	34.2	4.96
<i>n</i> -Heptane	11.2	1.62

^AThe most recent data for the vapor pressures listed are available from the Thermodynamics Research Center, Texas A&M University System, College Station, TX 77843.

8. Procedure

8.1 *Instrument Preparation*—Place the proper column(s) in operation as needed for the desired run (as described in either 8.4, 8.5, or 8.6). Adjust the operating conditions and allow the chromatograph to stabilize.

8.1.1 For hexanes and higher, heat the sample loop.

NOTE 6—Most modern chromatographs have valve ovens that can be temperature controlled. It is strongly recommended in the absence of valve ovens to mount the gas sampling valve in the chromatograph oven and operate at the column temperature.

8.1.2 After the instrument has apparently stabilized, make check runs on the reference standard to establish instrument repeatability. Two consecutive checks must agree within the repeatability limits for the mol % amount present of each component. Either the average of the two consecutive checks, or the latest check agreeing within the repeatability limits of the previous check on each component may be used as the reference standard for all subsequent runs until there is a change in instrument operating conditions. Daily calibrations are recommended.

8.2 *Sample Preparation*—If desired, hydrogen sulfide may be removed by at least two methods (see Annex A2.3A2.3).

8.2.1 *Preparation and Introduction of Sample*—Samples must be equilibrated in the laboratory at 20 to 50°F above the source temperature of the field sampling. The higher the temperature the shorter the equilibration time (approximately 2 h for small sample containers of 300 mL or less). This analysis method assumes field sampling methods have removed entrained liquids. If the hydrocarbon dewpoint of the sample is known to be lower than the lowest temperature to which the sample has been exposed, it is not necessary to heat the sample.

8.2.2 Connections from the sample container to the sample inlet of the instrument should be made with stainless steel or with short pieces of TFE-fluorocarbon. Copper, vinyl, or rubber connections are not acceptable. Heated lines may be necessary for high hydrocarbon content samples.

8.3 *Sample Introduction*—The size of the sample introduced to the chromatographic columns shall not exceed 0.5 mL. (This

small sample size is necessary to obtain a linear detector response for methane.) Sufficient accuracy can be obtained for the determination of all but the minor constituents by the use of this sample size. When increased response is required for the determination of components present in concentrations not exceeding 5 mol %, it is permissible to use sample and reference standard volumes not exceeding 5 mL. (Avoid introduction of liquids into the sample system.)

8.3.1 *Purging Method*—Open the outlet valve of the sample cylinder and purge the sample through the inlet system and sample loop or tube. The amount of purging required must be established and verified for each instrument. The sample loop pressure should be near atmospheric. Close the cylinder valve and allow the pressure of the sample in the loop or tube to stabilize. Then immediately inject the contents of the loop or tube into the chromatographic column to avoid infiltration of contaminants.

8.3.2 *Water Displacement*—If the sample was obtained by water displacement, then water displacement may be used to purge and fill the sample loop or tube. (**Warning**—Some components, such as carbon dioxide, hydrogen sulfide, and hexanes and higher hydrocarbons, may be partially or completely removed by the water.)

8.3.3 *Evacuation Method*—Evacuate the charging system, including the sample loop, and the sample line back to the valve on the sample cylinder, to less than 0.1 kPa (1 mm Hg) absolute pressure. Close the valve to the vacuum source and carefully meter the fuel-gas sample from the sample cylinder until the sample loop is filled to the desired pressure, as indicated on the manometer (see Fig. 1). Inject the sample into the chromatograph.

8.4 *Partition Column Run for Ethane and Heavier Hydrocarbons and Carbon Dioxide*—This run is made using either helium or hydrogen as the carrier gas; if other than a thermal conductivity detector is used, select a suitable carrier gas for that detector. Select a sample size in accordance with 8.1. Enter the sample, and backflush heavy components when appropriate. Obtain a corresponding response on the reference standard.

8.4.1 Methane may also be determined on this column if the column will separate the methane from nitrogen and oxygen (such as with silicone 200/500 as shown in Fig. 5), and the sample size does not exceed 0.5 mL.

8.5 *Adsorption Column Run for Oxygen, Nitrogen, and Methane*—Make this run using helium or hydrogen as the carrier gas. The sample size must not exceed 0.5 mL for the determination of methane. Enter the sample and obtain a response through methane (Note 5). Likewise, obtain a response on the reference standard for nitrogen and methane. Obtain a response on dry air for nitrogen and oxygen, if desired. The air must be either entered at an accurately measured reduced pressure, or from a helium-diluted mixture.

8.5.1 A mixture containing approximately 1 % of oxygen can be prepared by pressurizing a container of dry air at atmospheric pressure to 2 MPa (20 atm) with pure helium. This pressure need not be measured precisely, as the concentration of nitrogen in the mixture thus prepared must be determined by comparison to nitrogen in the reference standard. The percent nitrogen is multiplied by 0.268 to obtain the mole percent of

^A A ten-component reference standard traceable to the National Institute of Standards and Technology (NIST) is available from Institute of Gas Technology (IGT), 3424 S. State St., Chicago, IL 60616.

oxygen or by 0.280 to obtain the mole percent total of oxygen and argon. Do not rely on oxygen standards that have been prepared for more than a few days. It is permissible to use a response factor for oxygen that is relative to a stable constituent.

8.6 Adsorption Column Run for Helium and Hydrogen—Make this run using either nitrogen or argon as the carrier gas. Enter a 1- to 5-mL sample and record the response for helium, followed by hydrogen, which will be just ahead of oxygen (Note 5). Obtain a corresponding response on a reference standard containing suitable concentrations of helium and hydrogen (see Fig. 8).

9. Calculation

9.1 The number of significant digits retained for the quantitative value of each component shall be such that accuracy is neither sacrificed or exaggerated. The expressed numerical value of any component in the sample should not be presumed to be more accurate than the corresponding certified value of that component in the calibration standard.

9.2 External Standard Method:

9.2.1 Pentanes and Lighter Components—Measure the height of each component peak for pentanes and lighter, convert to the same attenuation for corresponding components in the sample and reference standard, and calculate the concentration of each component in the sample as follows:

$$C = S \times (A/B) \quad (4)$$

where:

C = component concentration in the sample, mol %;
 A = peak height of component in the sample, mm;
 B = peak height of component in the standard, mm; and
 S = component concentration in the reference standard, mol %.

9.2.1.1 If air has been run at reduced pressure for oxygen or nitrogen calibration, or both, correct the equation for pressure as follows:

$$C = S \times (A/B) \times (P_d/P_b) \quad (5)$$

where:

P_a = pressure at which air is run and
 P_b = true barometric pressure during the run, with both pressures being expressed in the same units.

9.2.1.2 Use composition values of 78.1 % nitrogen and 21.9 % oxygen for dry air, because argon elutes with oxygen on a molecular sieves column under the normal conditions of this test method.

9.2.2 Hexanes and Heavier Components—Measure the areas of the hexanes portion and the heptanes and heavier portion of the reverse-flow peak (see Annex A1, Fig. A1.1, and X3.6). Also measure the areas of both pentane peaks on the sample chromatogram, and adjust all measured areas to the same attenuation basis.

9.2.3 Calculate corrected areas of the reverse flow peaks as follows:

$$\text{Corrected } C_6 \text{ area} = 72/86 \times \text{measured } C_6 \text{ area} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{Corrected } C_7 \text{ and heavier area} \\ = 72/A \times \text{measured } C_7 \text{ and heavier area} \end{aligned} \quad (7)$$

where A = average molecular weight of the C_7 and heavier fraction.

NOTE 7—The value of 98 is usually sufficiently accurate for use as the C_7 and heavier fraction average molecular weight; the small amount of C_8 and heavier present is usually offset by the lighter methyl cyclopentane and cyclohexane that occur in this fraction. A more accurate value for the molecular weight of C_7 and heavier can be obtained as described in Annex A1.3.

9.2.4 Calculate the concentration of the two fractions in the sample as follows:

$$\begin{aligned} \text{Mol \% } C_6 &= (\text{corrected } C_6 \text{ area}) \\ &\times (\text{mol \% } iC_5 + nC_5) / (iC_5 + nC_5 \text{ area}). \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{Mol \% } C_7 + &= (\text{corrected } C_7 \text{ area}) \\ &\times (\text{mol \% } iC_5 + nC_5) / (iC_5 + nC_5 \text{ area}). \end{aligned} \quad (9)$$

9.2.4.1 If the mole percent of $iC_5 + nC_5$ has been determined by a separate run with a smaller sized sample, this value need not be redetermined.

9.2.5 The entire reverse flow area may be calculated in this manner as C_6 and heavier, or as C_5 and heavier should the carrier gas reversal be made after n -butane. The measured area should be corrected by using the average molecular weights of the entire reverse-flow components for the value of A . The mole percent and area of the iC_5 and nC_5 reverse flow peak of an identically sized sample of reference standard (free of C_6 and heavier) shall then be used for calculating the final mole percent value.

9.2.6 Normalize the mole percent values by multiplying each value by 100 and dividing by the sum of the original values. The sum of the original values should not differ from 100.0 % by more than 1.0 %.

9.2.7 See sample calculations in Appendix X2.

10. Precision

10.1 Precision—The precision of this test method, as determined by the statistical examination of the interlaboratory test results, for gas samples of pipeline quality 38 MJ/m³ (1000 Btu/SCF) is as follows:

10.1.1 Repeatability—The difference between two successive results obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test materials should be considered suspect if they differ by more than the following amounts:

Component, mol %	Repeatability
0 to 0.09	0.01
0.1 to 0.9	0.04
1.0 to 4.9	0.07
5.0 to 10	0.08
Over 10	0.10

10.1.2 Reproducibility—The difference between two results obtained by different operators in different laboratories on identical test materials should be considered suspect if they differ by more than the following amounts:

Component, mol %	Reproducibility
0 to 0.09	0.02
0.1 to 0.9	0.07
1.0 to 4.9	0.10
5.0 to 10	0.12
Over 10	0.15

11. Keywords

11.1 gas analysis; gas chromatography; natural gas composition

ANNEXES

(Mandatory Information)

A1. SUPPLEMENTARY PROCEDURES

A1.1 Analysis for Only Propane and Heavier Components

A1.1.1 This determination can be made in 10- to 15-min run time by using column conditions to separate propane, isobutane, *n*-butane, isopentane, *n*-pentane, hexanes, and heptanes, and heavier, but disregarding separation on ethane and lighter.

A1.1.2 Use a 5-m bis-(2(2-methoxyethoxy) ethyl)ether (BMEE) column at about 30°C, or a suitable length of another partition column that will separate propane through *n*-pentane in about 5 min. Enter a 1- to 5-mL sample into the column and reverse the carrier gas flow after *n*-pentane is separated. Obtain a corresponding chromatogram on the reference standard, which can be accomplished in about 5-min run time, as there is no need to reverse the flow on the reference standard. Make calculations in the same manner as for the complete analysis method.

A1.1.3 A determination of propane, isobutane, *n*-butane, and pentanes and heavier can be made in about 5-min run time by reversing the carrier-gas flow after *n*-butane. However, it is necessary to know the average molecular weight of the pentanes and heavier components.

A1.2 Single-Run Analysis for Ethane and Heavier Components

A1.2.1 In many cases, a single partition run using a sample size in the order of 1 to 5 mL will be adequate for determining all components except methane, which cannot be determined accurately using this size sample with peak height measurements, because of its high concentration.

A1.2.2 Enter a 1- to 5-mL sample into the partition column and reverse the carrier gas flow after *n*-pentane is separated. Obtain a corresponding chromatogram of the reference standard. Measure the peak heights of ethane through *n*-pentane and the areas of the pentane peaks of the standard. Make calculations on ethane and heavier components in the same manner as for the complete analysis method. Methane and lighter may be expressed as the difference between 100 and the sum of the determined components.

A1.3 Special Analysis to Determine Hexanes and Heavier Components

A1.3.1 A short partition column can be used advantageously to separate heavy-end components and obtain a more detailed breakdown on composition of the reverse-flow fractions. This information provides quality data and a basis for calculating physical properties such as molecular weight on these fractions.

A1.3.2 Fig. A1.1 is a chromatogram that shows components that are separated by a 2-m BMEE column in 20 min. To make this determination, enter a 5-mL sample into the short column and reverse the carrier gas after the separation of *n*-heptane. Measure areas of all peaks eluted after *n*-pentane. Correct each peak area to the mol basis by dividing each peak area by the molecular weight of the component. A value of 120 may be used for the molecular weight of the octanes and heavier reverse-flow peak. Calculate the mole percent of the hexanes and heavier components by adding the corrected areas and dividing to make the total 100 %.

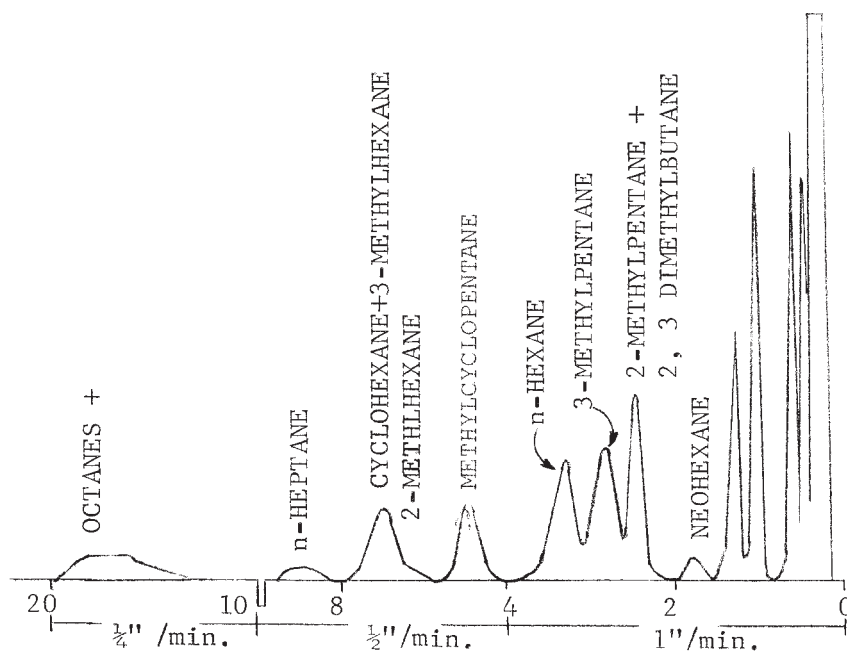


FIG. A1.1 Composition of Hexanes and Heavier Fraction

A2. PREPARATION OF COLUMNS AND DRIER

A2.1 *Preparation of Columns*—See Practice E 260.

A2.2 *Preparation of Drier*—Fill a 10-mm diameter by 100-mm length glass tube with granular phosphorus pentoxide or magnesium perchlorate, observing all proper safety precautions. Mount as required to dry the sample. Replace the drying agent after about one half of the material has become spent.

A2.3 *Removal of Hydrogen Sulfide:*

A2.3.1 For samples containing more than about 300 ppm by mass hydrogen sulfide, remove the hydrogen sulfide by connecting a tube of sodium hydrate absorbent (Ascarite) ahead of the sample container during sampling, or ahead of the drying tube when entering the sample into the chromatograph. This procedure also removes carbon dioxide, and the results obtained will be on the acid-gas free basis.

A2.3.2 Hydrogen sulfide may also be removed by connecting a tube of pumice that has been impregnated with cupric

sulfate in the line upstream of both the chromatograph and drying tube. This procedure will remove small amounts of hydrogen sulfide while having but minimal effect on the carbon dioxide in the sample.

A2.4 *Column Arrangement*—For analyses in which hexanes and heavier components are to be determined, Fig. A2.1 shows an arrangement whereby columns can be quickly and easily changed by the turn of a selector valve. Two columns are necessary to determine all of the components covered in this test method. However, short and long partition columns provide the flexibility of three partition column lengths, by using them either singly or in series. The connection between V_1 and V_2 in Fig. A2.1 should be as short as possible (20 mm is practical) to minimize dead space between the columns when used in series. If all columns are chosen to operate at the same temperature, then stabilization time between changing columns will be minimized.

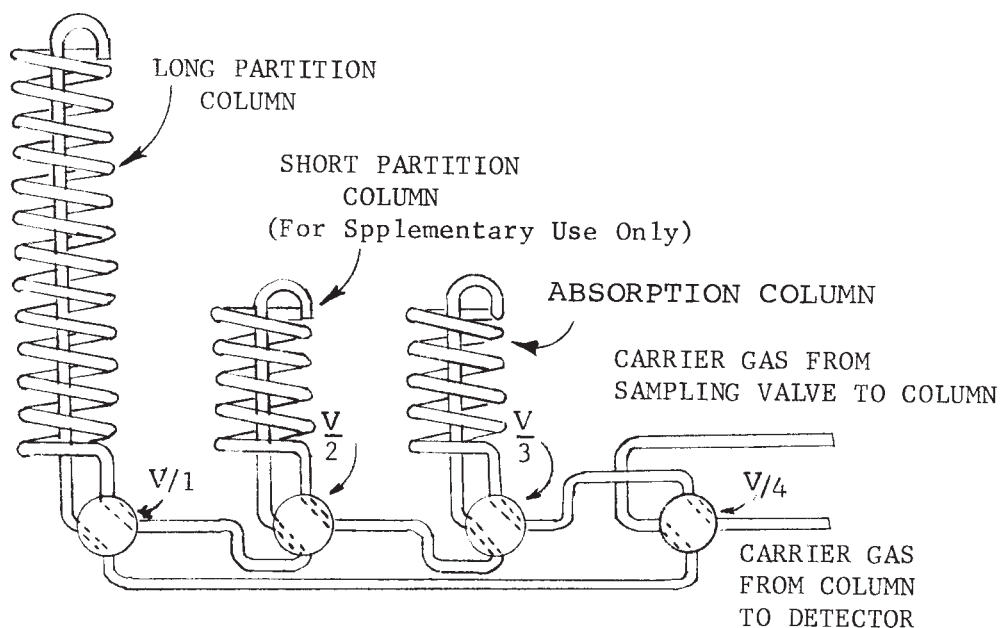


FIG. A2.1 Column Arrangement

APPENDIXES

(Nonmandatory Information)

X1. REFERENCE STANDARD MIXTURE

X1.1 Preparation

X1.1.1 Gas mixtures of the following typical compositions will suffice for use as reference standards for most analytical requirements (Note X1.1):

Component	Lean Gas, mol %	Rich Gas, mol %
Helium	1.0	0.5
Hydrogen	3.0	0.5
Nitrogen	4.0	0.5
Methane (maximum)	85	74
Ethane	6.0	10
Carbon dioxide	1.0	1.0
Propane	4.0	7.0
Isobutane	2.0	3.0
<i>n</i> -Butane	2.0	3.0
Neopentane	0.5	1.0
Isopentane	0.5	1.0
<i>n</i> -Pentane	0.5	1.0
Hexanes+	0.1	0.2

NOTE X1.1—If the mixture is stored under pressure, take care to ensure that the partial pressure of any component does not exceed its vapor pressure at the temperature and pressure at which the sample is stored and used. The lean mixture has a cricondetherm at 60°F and the rich mixture has a cricondetherm at 100°F.

X1.1.2 A useful method for preparation of a reference standard by weight is as follows:⁵

X1.1.2.1 Obtain the following equipment and material:

Cylinder, 20 L

Pressure Cylinders, two 100 mL (A and B)

Balance, 2000-g capacity, sensitivity of 10 mg.

Pure Components, methane through *n*-pentane, and carbon

dioxide. The pure components should be 99+ % pure. Methane should be in a 1-L cylinder at 10-MPa (100-atm) pressure. Run a chromatogram of each component to check on its given composition.

X1.1.2.2 Evacuate the 20-L cylinder for several hours. Evacuate 100-mL Cylinder A, and obtain its true weight. Connect Cylinder A to a cylinder of pure *n*-pentane with a metal connection of calculated length to contain approximately the amount of *n*-pentane to be added. Flush the connection with the *n*-pentane by loosening the fitting at the valve on Cylinder A. Tighten the fitting. Close the *n*-pentane cylinder valve and open Cylinder A valve to admit the *n*-pentane from the connection and then close the valve on Cylinder A. Disconnect and weigh Cylinder A to obtain the weight of *n*-pentane added.

X1.1.2.3 Similarly, add isopentane, *n*-butane, isobutane, propane, ethane, and carbon dioxide, in that order, as desired, in the reference standard. Weigh Cylinder A after each addition to obtain the weight of the component added. Connect Cylinder A to the evacuated 20-L cylinder with as short a clean, small-diameter connector as possible. Open the valve on the 20-L cylinder, then open the valve on Cylinder A. This will result in the transfer of nearly all of the contents of Cylinder A into the 20-L cylinder. Close the cylinder valves, disconnect, and weigh Cylinder A to determine the weight of mixture that was not transferred to the 20-L cylinder.

X1.1.2.4 Evacuate and weigh 100-mL Cylinder B. Then fill Cylinder B with helium and hydrogen respectively to the pressures required to provide the desired concentrations of these components in the final blend. (Helium and hydrogen are

prepared and measured separately from the other components to prevent their pressures, while in the 100-mL cylinder, from causing condensation of the higher hydrocarbons.) Weigh Cylinder *B* after each addition to obtain the weight of the component added. Connect Cylinder *B* to the 20-L cylinder with as short a clean, small-diameter connector as possible. Open the valve on the 20-L cylinder, then open the valve on Cylinder *B*, which will result in the transfer of nearly all of the contents of Cylinder *B* into the 20-L cylinder. Close the cylinder valves, disconnect, and weigh Cylinder *B* to obtain the weight of the mixture that was not transferred to the 20-L cylinder.

X1.1.2.5 Weigh a 1-L cylinder containing pure methane at about 10-MPa (100-atm) pressure. Transfer the methane to the 20-L cylinder until the pressure equalizes. Weigh the 1-L cylinder to determine the weight of methane transferred.

X1.1.2.6 Thoroughly mix the contents of the 20-L cylinder by heating at the bottom by a convenient means such as hot water or a heat lamp, and leaving the cylinder in a vertical position for at least 6 h.

X1.1.2.7 Use the weights and purities of all components added to calculate the weight composition of the mixture. Convert the weight percent to mole percent.

X1.2 Calibration with Pure Components

X1.2.1 Use helium carrier gas to admit a sample volume of 0.25 to 0.5 mL into the adsorption column, providing methane at 50-kPa (375-mm Hg) and nitrogen at 10-kPa (75-mm Hg) absolute pressure. Run a sample of the standard mixture at 70-kPa (525-mm Hg) pressure and obtain peaks for methane and nitrogen.

NOTE X1.2—Each run made throughout this procedure should be repeated to ensure that peak heights are reproducible after correction for pressure differences to within 1 mm or 1 % of the mean value. All peaks should be recorded at an instrument attenuation that gives the maximum measurable peak height.

X1.2.2 Change the carrier gas to argon or nitrogen and, after the base line has stabilized, enter a sample of pure helium at 7-kPa (50-mm Hg) absolute pressure, recording the peak at an attenuation that allows maximum peak height. Run a sample of the mixture at 70-kPa (525-mm Hg) absolute pressure and obtain the helium peak.

X1.2.3 Switch to the partition column with helium carrier gas, and run the gas mixture at 70-kPa (525-mm Hg) absolute pressure. Then admit samples of pure ethane and propane at 10-kPa (75-mm Hg) absolute pressure, and butanes, pentanes, and carbon dioxide at 5-kPa (38-mm Hg) absolute pressure.

X1.2.4 Run the gas mixture at 70-kPa (525-mm Hg) absolute pressure.

X1.2.5 Calculate the composition of the prepared gas mixture as follows:

X1.2.5.1 Correct peak heights of all pure components and the respective components in the blend to the same attenuation (Note X1.2).

X1.2.5.2 Calculate the concentration of each component as follows:

$$C = (100V_f)(A/B)(P_b/P_a) \quad (\text{X1.1})$$

where:

C = component concentration, mol;

A = peak height of component in blend;

B = peak height of pure component;

P_a = pressure at which blend is run, kPa (mm Hg);

P_b = pressure at which component is run, kPa (mm Hg);
and

V_f = volume fraction of pure component.

NOTE X1.3—*V_f* = 1.000 if the calibration component is free of impurities.

X1.2.5.3 Normalize values to 100.0 %.

X1.3 Calibration using Relative Molar Response Values

X1.3.1 Relative response ratios can be derived from linearity data and used for calculating response factors. This eliminates the need for a multicomponent standard for daily calibration. The test method can be used on any gas chromatograph using a thermal conductivity or thermistor detector.

X1.3.2 Obtain a blend that brackets the expected concentration the instrument will be analyzing. The major component (methane) is used as the balance gas and may fall below the expected concentration. This component is present in the daily calibration standard and linearity is assured from previous tests.

X1.3.3 Inject the sample at reduced pressures using the apparatus in Fig. 1 or using a mechanical gas blender. Obtain repeatable peak areas or height at 90, 75, 60, 45, 30, and 15 % of absolute pressure. For 100 kPa (760 mm Hg), the pressures used are 90 kPa (684 mm Hg), 75 kPa (570 mm Hg), 60 kPa (456 mm Hg), 45 kPa (342 mm Hg), 30 kPa (228 mm Hg), 15 kPa (114 mm Hg).

X1.3.4 Plot the area or height (attenuated at the same height as the reference component) versus concentration and calculate the slope of the line by the least squares method. Given the equation of the line as $Y = a_0 + a_1 X$ where *Y* represents the area or height points and *X* the concentration points. The line is assumed to intersect through the origin and $a_0 = 0$. The slope a_1 can be calculated by:

$$a_1 = \frac{\sum XY}{(\sum Y)^2} \quad (\text{X1.2})$$

X1.3.5 Ratio the slopes of the referenced components (*i*) to the slopes of the reference components (*r*) present in the daily calibration standard. This gives the Relative Molar Response factor (*RM*R_i**) for component (*i*). The reference component must be present in the same instrumental sequence (except Hexanes+) as the referenced components. For instance, propane can be the reference component for the butanes and pentanes if propane is separated on the same column in the same sequence as the butanes and pentanes. Ethane can be the reference component for carbon dioxide if it elutes in the same sequence as carbon dioxide. The hexanes + peak can be referenced to propane or calculated as mentioned in the body of the standard.

X1.3.6 For daily calibration, a four-component standard is used containing nitrogen, methane, ethane, and propane. The fewer components eliminates dew point problems, reactivity, is more accurate and can be blended at a higher pressure. The referenced components' response factors are calculated from

TABLE X1.1 Least Square Calculation for Slope of Iso-Butane

	Area Y	Mole % X	XY	Y ²
	984 515	1	984 515	9.693e + 11
	900 410	0.9	810 369	8.107e + 11
	758 917	0.75	569 187.75	5.670e + 11
	611 488	0.6	366 892.8	3.739e + 11
	466 037	0.45	209 716.65	2.172e + 11
	314 649	0.3	94 394.7	9.900e + 10
	159 303	0.15	23 895.45	2.538e + 10
sum =	4 195 319	4.15	3 058 971.35	3.071 452e + 12
slope =		$\Sigma XY / \Sigma Y^2$	9.9594e-07	

the current reference factor and the Relative Molar Response factor. Following is a description of the basic calculations, an example of deriving a Relative Molar Response factor (Fig. X1.1), and a table showing how response factors are calculated

(Table X1.2).

$$\text{Response Factor (R)} = \frac{\text{Mole \%}}{\text{Area}}, \quad (\text{X1.3})$$

$$\text{Relative Molar Response } (RMR_i) = \frac{\text{Mole \%}(i)/\text{Area}(i)}{\text{Mole \%}(r)/\text{Area}(r)} \quad (\text{X1.4})$$

$$R_{iC_4} = RMR_{iC_4} \times R_{C_3} \quad (\text{X1.5})$$

X1.3.7 Periodic checks of the RMR relationship is recommended. The relationship is independent of temperature, sample size, and carrier gas flow rate. If changes occur in these operating conditions, all of the components will be affected equally and the calculated response factors will shift accordingly. See Table X1.1 and Fig. X1.1 and Table X1.2.

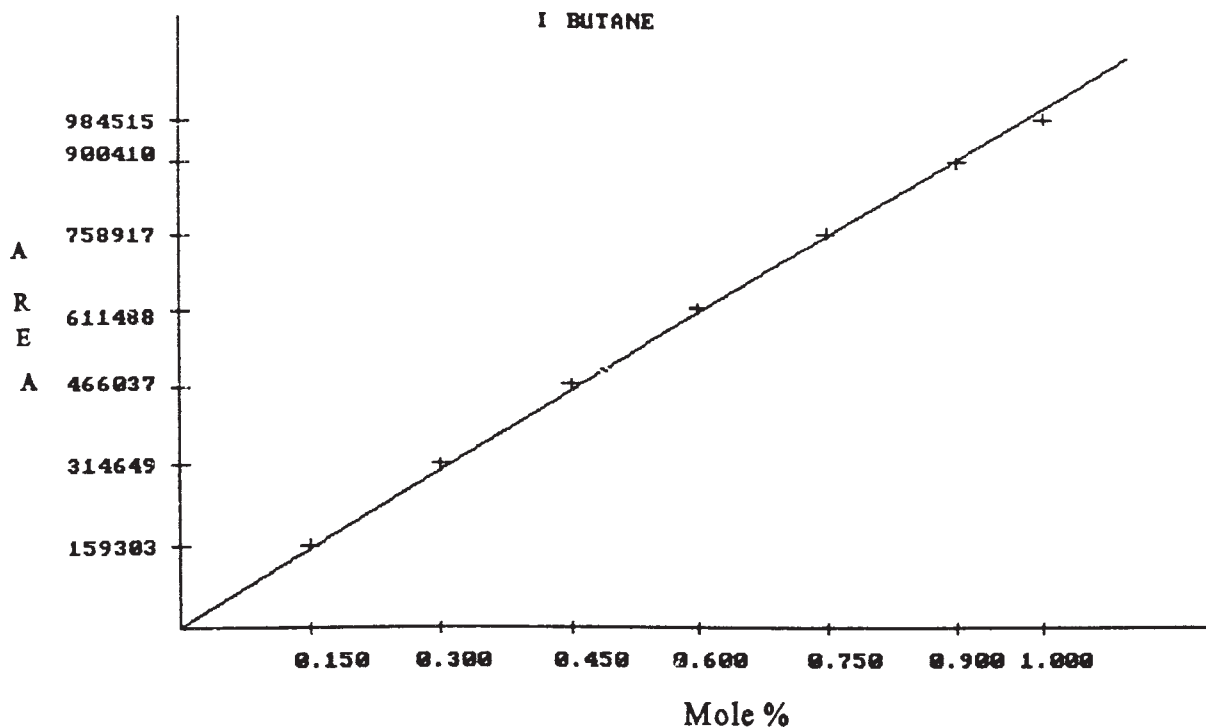


FIG. X1.1 Example of Deriving a Relative Molar Response Factor

TABLE X1.2 Calculation of Response Factors Using Relative Molar Response Values

Component	Mole % in Reference Standard S	Response of Reference Standard B	Response Factor From Reference Standard S/B,K	Relative Molar ^A Response from Slope/K _i RMR _i	Response Factor of Referenced Components (RMR _i)x(K _i)
Nitrogen	5.08	2 685 885	1.8914E-6		
Methane	82.15	36 642 384	2.2419E-6		
Ethane	8.75	6 328 524	1.3826E-6		
Propane	4.02	3 552 767	1.1315E-6		
Carbon dioxide				1.116 07 _{c2}	1.5429E-6
Isobutane				0.729 58 _{c3}	9.9594E-7
<i>n</i> -Butane				0.693 10 _{c3}	9.1142E-7
Neopentane				0.682 71 _{c3}	8.9776E-7
Isopentane				0.638 74 _{c3}	8.3994E-7
<i>n</i> -Pentane				0.600 41 _{c3}	7.8953E-7
Hexanes+				0.547 62 _{c3}	7.2012E-7

^AThe Relative Molar Response is a constant that is calculated by dividing the slope of the referenced component by the component that is present in the reference standard. For example:

$$\text{RMR}_{i_{c_4}} = (\text{slope}_{i_{c_4}})/(K_{c_3}) = 9.9594E-7 / 1.1315E-6 = 0.729 58$$

X2. SAMPLE CALCULATIONS (SEE SECTION 9)

X3. PRECAUTIONS FOR AVOIDING COMMON CAUSES OF ERRORS

X3.1 Hexane and Heavier Content Change

X3.1.1 The amounts of heavy-end compounds in natural gas are easily changed during handling and entering of samples to give seriously erroneous low or high values. Concentration of these components has been observed to occur in a number of cases because of collection of heavier components in the sample loop during purging of the system. The surface effect of small diameter tubing acts as a separating column and must not be used in the sampling and entering system when components heavier than pentanes are to be determined. An accumulation of oily film in the sampling system greatly aggravates this

problem. Also, the richer the gas, the worse the problem. Periodically, check C₆ and heavier repeatability of the apparatus by making several check runs on the same sample. It is helpful to retain a sample containing some hexanes and heavier for periodic checking. When enlargement of the heavy end peaks is noted, thoroughly clean the sampling valve and loop with acetone. This trouble has been experienced with some inlet systems even when clean and with the specified sample loop size. This contamination can be minimized by such techniques as purging with inert gas, heating the sample loop, using a vacuum system, or other such effective means.

TABLE X2.1 Sample Calculations

Component	Mol % in Reference Standard, S	Response of Reference Standard, B	Response Factor, S/B	Response for Sample, ^A A	Percent C = (S × A)/B	Normalized, %
Helium	0.50	41.1	0.0122	12.6	0.154	0.15
Hydrogen	0.74	90.2	0.0082	1.5	0.012	0.01
Oxygen	0.27	35.5	0.0076	2.1	0.016	0.02
Nitrogen	4.89	77.8	0.0629	75.6	4.755	4.75
Methane	70.27	76.4	0.9198	90.4	83.150	83.07
Ethane	9.07	96.5	0.0940	79.0	7.426	7.42
Carbon dioxide	0.98	57.5	0.0170	21.2	0.360	0.36
Propane	6.65	55.2	0.1205	20.6	2.482	2.48
Isobutane	2.88	73.2	0.0393	11.0	0.432	0.43
<i>n</i> -Butane	2.87	60.3	0.0476	15.0	0.714	0.71
Neopentane	0.59	10.4	0.0567	0.1	0.006	0.01
Isopentane	0.87	96.0	0.0091	24.0	0.218	0.22
<i>n</i> -Pentane	0.86	86.8	0.0099	20.5	0.203	0.20
Hexanes+ ^B				72.1 ^C	0.166 ^D	0.17
					100.094 %	100.00 %

^AThe response for a constituent in the sample has been corrected to the same attenuation as for that constituent in the reference standard.

^BAverage molecular weight of C₆ + = 92.

^CCorrected C₆ response = (original response of 92.1) × (72/92) = 72.1.

^DMol % C₆ + = (0.218 + 0.203) × (72.1)/(96.0 + 86.8) = 0.166.

% iC₅ % nC₅ Areas iC + nC₅

X3.2 Acid Gas Content Change

X3.2.1 The carbon dioxide and hydrogen sulfide contents of gas are easily altered during sampling and handling. If samples containing carbon dioxide or hydrogen sulfide, or both, are to be taken, use completely dry sample cylinders, connections, and lines, as moisture will selectively absorb appreciable amounts of the acid gases. If hydrogen is present, use aluminum, stainless steel, or other materials inert to hydrogen sulfide for the cylinder, valves, lines, and connections.

X3.3 Sample Dew Point

X3.3.1 Nonrepresentative samples frequently occur because of condensation of liquid. Maintain all samples above the hydrocarbon dew point. If cooled below this, heat 10°C or more above the dew point for several hours before using. If the dew point is unknown, heat above the sampling temperature.

X3.4 Sample Inlet System

X3.4.1 Do not use rubber or plastic that may preferentially adsorb sample components. Keep the system short and the drier small to minimize the purging required.

X3.5 Sample Size Repeatability

X3.5.1 Varying back pressures on the sample loop may impair sample size repeatability.

X3.5.2 Make it a practice to make all reverse flow determinations in the same carrier gas flow direction. All single-peak determinations and corresponding reference runs will then be made in the same carrier gas flow direction.

X3.5.3 Be sure that the inlet drier is in good condition. Moisture on the column will enlarge the reverse flow peak.

X3.5.4 Be sure the column is clean by occasionally giving it several hours sweep of carrier gas in reverse flow direction. A level baseline should be quickly attained in either flow direction if the column is clean.

X3.5.5 When the reverse flow valve is turned, there is a reversal of pressure conditions at the column ends that upsets the carrier gas flow. This flow should quickly return to the same flow rate and the baseline level out. If it does not, the cause

may be a leak in the carrier gas system, faulty flow regulator, or an unbalanced condition of the column or plumbing.

X3.6 Reference Standard

X3.6.1 Maintain the reference standard at +15°C or a temperature that is above the hydrocarbon dew point. If the reference standard should be exposed to lower temperatures, heat at the bottom for several hours before removing a sample. If in doubt about the composition, check the *n*-pentane and isopentane values with pure components by the procedure prescribed in Annex A2.

X3.7 Measurements

X3.7.1 The baseline and tops of peaks should be plainly visible for making peak height measurements. Do not use a fixed zero line as the baseline, but use the actual observed baseline. On high sensitivity, this baseline may drift slightly without harm and it need not frequently be moved back to zero. A strip-chart recorder with an offset zero is desirable. The area of reverse flow peak may be measured by planimeter or geometric construction. The reverse flow area, and the pentanes peaks used for comparison, should be measured by the same method. That is, use either geometric construction or planimeter, but do not intermix. When a planimeter is used, carefully make several tracings and use the average. Check this average by a second group of tracings.

X3.8 Miscellaneous

X3.8.1 Moisture in the carrier gas that would cause trouble on the reverse flow may be safeguarded against by installing a cartridge of molecular sieves ahead of the instrument. Usually 1 m of 6-mm tubing packed with 30- to 60-mesh molecular sieves is adequate, if changed with each cylinder of carrier gas.

X3.8.2 Check the carrier gas flow system periodically for leaks with soap or leak detector solution.

X3.8.3 Use electrical contact cleaner on the attenuator if noisy contacts are indicated.

X3.8.4 Peaks with square tops with omission of small peaks can be caused by a sluggish recorder. If this condition cannot be remedied by adjustment of the gain, check the electronics in the recorder.

SUMMARY OF CHANGES

Committee D03 as identified the location of selected changes to this standard since the last issue (D 1945–96 (Reapproved 2001)) that may impact the use of this standard.

(1) Updated Section 8.1.2 to replace the criteria of two consecutive checks agreeing within 1 % of the amount present of each component, since this requirement was much tighter to meet than the method "r" limits for all components with % mole

concentrations > 0.1%, which resulted in labs performing multiple analyses to try and meet the tighter requirements to be in compliance with the method.

(2) Sections 10.1.1 and 10.1.2 were revised.

ANEXO N° 05

American Society for Testing and Materials. Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence. ASTM D5504



Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence¹

This standard is issued under the fixed designation D5504; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method is primarily for the determination of speciated volatile sulfur-containing compounds in high methane content gaseous fuels such as natural gas. It has been successfully applied to other types of gaseous samples including air, digester, landfill, and refinery fuel gas. The detection range for sulfur compounds, reported as picograms sulfur, is ten (10) to one million (1 000 000). This is equivalent to 0.01 to 1 000 mg/m³, based upon the analysis of a 1 cc sample.

1.2 The range of this test method may be extended to higher concentration by dilution or by selection of a smaller sample loop.

NOTE 1— Dilution will reduce method precision.

1.3 This test method does not purport to identify all sulfur species in a sample. Only compounds that are eluted through the selected column under the chromatographic conditions chosen are determined. The detector response to sulfur is equimolar for all sulfur compounds within the scope (1.1) of this test method. Thus, unidentified compounds are determined with equal precision to that of identified substances. Total sulfur content is determined from the total of individually quantified components.

1.4 The values stated in SI units are standard. The values stated in inch-pound units are for information only.

1.5 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

- D1072 Test Method for Total Sulfur in Fuel Gases by Combustion and Barium Chloride Titration
- D1945 Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography
- D3609 Practice for Calibration Techniques Using Permeation Tubes
- D4468 Test Method for Total Sulfur in Gaseous Fuels by Hydrogenolysis and Rateometric Colorimetry
- E177 Practice for Use of the Terms Precision and Bias in ASTM Test Methods
- E594 Practice for Testing Flame Ionization Detectors Used in Gas or Supercritical Fluid Chromatography
- E691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method

3. Summary of Test Method

3.1 The analysis of gaseous sulfur compounds is challenging due to the reactivity of these substances. They are difficult to sample and analyze. Ideally, analysis is performed on-site to eliminate sample deterioration as a factor in analysis. Sampling must be performed using non-reactive containers, such as Silcosteel³ lined vessels, Tedlar⁴ bags with polypropylene fittings or the equivalent. Tedlar⁴ bag samples require protection from light and heat. Laboratory equipment must be inert or passivated to ensure reliable results.

3.2 A one cc (mL) sample is injected into a gas chromatograph where it is eluted through a megabore, thick film, methyl silicone liquid phase, open tubular partitioning column or other suitable column, and separated into its individual constituents.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D03 on Gaseous Fuels and is the direct responsibility of Subcommittee D03.05 on Determination of Special Constituents of Gaseous Fuels.

Current edition approved June 1, 2012. Published November 2012. Originally approved in 1994. Last previous edition approved in 2008 as D5504 – 08. DOI: 10.1520/D5504-12.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

³ Silcosteel is a trademark of Restek Corporation, 110 Benner Circle Bellefonte, PA, 16823.

⁴ Tedlar is a trademark of DuPont.

3.3 Sulfur Chemiluminescence Detection—As sulfur compounds elute from the gas chromatographic column, they are processed in a flame ionization detector (FID) or a heated combustion zone. The products are collected and transferred to a sulfur chemiluminescence detector (SCD). This technique provides a sensitive, selective, linear response to volatile sulfur compounds and may be used while collecting hydrocarbon and fixed gas data from a FID.

3.3.1 Detectors in Series with a SCD—A SCD can frequently be used in series with other fixed gas and hydrocarbon detectors. However, regulatory bodies may question detector compatibility and require demonstration of equivalence between a SCD in a multi-detector system and a SCD operated using a FID or combustion zone. The user is referred to USEPA Method 301 for an example of a general equivalence procedure.

3.3.2 Alternative Detectors—This test method is written for the sulfur chemiluminescent detector but other sulfur specific detectors can be used provided they have sufficient sensitivity, respond to all eluted sulfur compounds, do not suffer from interferences and satisfy quality assurance criteria. Regulatory agencies may require demonstration of equivalency of alternative detection systems to the SCD.

4. Significance and Use

4.1 Many sources of natural and petroleum gases contain sulfur compounds that are odorous, corrosive, and poisonous to catalysts used in gaseous fuel processing.

4.2 Low ppm amounts of sulfur odorants are added to natural gas and LP gases for safety purposes. Some odorants are unstable and react to form compounds having lower odor thresholds. Quantitative analysis of these odorized gases ensures that odorant injection equipment is performing to specification.

4.3 Although not intended for application to gases other than natural gas and related fuels, this test method has been successfully applied to fuel type gases including refinery, landfill, cogeneration, and sewage digester gas. Refinery, landfill, sewage digester and other related fuel type gases inherently contain volatile sulfur compounds that are subject to federal, state, or local control. The methane fraction of these fuel type gases are occasionally sold to distributors of natural gas. For these reasons, both regulatory agencies and production and distribution facilities may require the accurate determination of sulfur to satisfy regulatory, production or distribution requirements. Fuel gases are also used in energy production or are converted to new products using catalysts that are poisoned by excessive sulfur in the feed gas. Industry frequently requires measurement of sulfur in these fuel type gases to protect their catalyst investments.

4.4 Analytical Methods—Gas chromatography (GC) is commonly used in the determination of fixed gas and organic composition of natural gas (Test Method [D1945](#)). Other standard ASTM methods for the analysis of sulfur in fuel gases include Test Methods [D1072](#) and [D4468](#) for total sulfur and Test Methods [D4010](#) and [D4884](#) for hydrogen sulfide.

5. Apparatus

5.1 Chromatograph—Any gas chromatograph of standard manufacture, with hardware necessary for interfacing to a chemiluminescence detector and containing all features necessary for the intended application(s) can be used. Chromatographic parameters must be capable of obtaining retention time repeatability of 0.05 min (3 s) throughout the scope of this analysis.

5.1.1 Sample Inlet System—A sample inlet system capable of operating continuously at the maximum column temperature is used. A split/splitless injection system capable of splitless operation and split control from 10:1 up to 50:1 may be used with capillary columns, or when interferants are encountered. An automated gas sampling valve is required for many applications. The inlet system must be conditioned or constructed of inert material and evaluated frequently for compatibility with trace quantities of reactive sulfur compounds.

5.1.2 Carrier and Detector Gas Control—Constant flow control of carrier and detector gases is critical for optimum and consistent analytical performance. Control is achieved by use of pressure regulators and fixed flow restrictors. The gas flow is measured by appropriate means and adjusted. Mass flow controllers, capable of maintaining gas flow constant to $\pm 1\%$ at the flow rates necessary for optimal instrument performance can be used.

5.1.3 Detector—Sulfur compounds are processed using a flame ionization detector (FID), a heated combustion zone or a similar device. The products are collected and delivered to a sulfur chemiluminescence detector (SCD).

5.1.3.1 FID—The detector must meet or exceed the specifications in Table 1 of Practice [E594](#) while operating within manufacturers specifications. The detector must be capable of operating at the maximum column temperature. The flow path from the injection system through the column to the FID must remain at or above the column temperature throughout the analysis. The FID must allow for the insertion of a SCD sampling probe into the flame without compromising the ability of the FID to detect hydrocarbons. Flow rates of air and hydrogen or, alternatively of oxygen and hydrogen, must be optimized to produce a hydrogen rich flame or combustion zone that is capable of combusting hydrocarbons. This is necessary to minimize matrix effects. When performing the simultaneous detection of hydrocarbons is necessary, a FID and heated combustion zone can be used in series. Zero air is necessary when performing the simultaneous determination of sulfur gases and hydrocarbons.

5.1.3.2 SCD—The sulfur chemiluminescence detector shall meet or exceed the following specifications: (1) greater than 10^5 linearity, (2) less than 5 pg S/s sensitivity, (3) greater than 10^6 selectivity for sulfur compounds over hydrocarbons, (4) no quenching of sulfur compound response, and (5) no interference from co-eluting compounds at the usual GC sampling volumes.

5.1.3.3 Heated Combustion Zone—Sulfur compounds eluting from the chromatographic column are processed in a heated hydrogen rich combustion zone or a flame ionization detector fitted to the end of the column. Products are transferred under

reduced pressure to the reaction chamber of a chemiluminescence detector. An excess of ozone present in the chamber reacts with the sulfur combustion product(s) to liberate blue (480 nm) and ultraviolet light (260 nm).

5.1.3.4 SCD operation is based on the chemiluminescence (light emission) produced by the reaction of ozone with an unidentified sulfur species produced in a combustion zone, flame ionization detector or related device. The chemiluminescent sulfur species is the subject of on-going research. The appendix describes two chemiluminescence reaction models. The sulfur combustion product(s) and an excess of ozone are drawn into a low pressure (<20 Torr) reaction cell. The ozone reacts to produce blue light (480 nm), oxygen, and other products. A blue sensitive photomultiplier tube detects the emitted light which is then amplified for display or output to a data collection system.

5.2 *Column*—A variety of columns can be used in the determination of sulfur compounds. Typically, a 60 m × 0.54 mm ID fused silica open tubular column containing a 5 µm film thickness of bonded methyl silicone liquid phase is used. The selected column must provide retention and resolution characteristics such as listed in Table 2 and illustrated in Fig. 1. The column must be inert towards sulfur compounds. The column must also demonstrate a sufficiently low liquid phase bleed at high temperature such that loss of the SCD response is not encountered while operating the column at 200°C.

5.3 Data Acquisition:

5.3.1 *Recorder*—A 0 to 1 mV range recording potentiometer or equivalent, with a full-scale response time of 2 s or less can be used.

5.3.2 *Integrator*—An electronic integrating device or computer can be used. A dual channel system is necessary for simultaneous acquisition of both the FID and SCD signals. The device and software must have the following capabilities:

5.3.2.1 Graphic presentation of the chromatogram.

5.3.2.2 Digital display of chromatographic peak areas.

5.3.2.3 Identification of peaks by retention time or relative retention time, or both.

5.3.2.4 Calculation and use of response factors.

5.3.2.5 External standard calculation and data presentation.

6. Reagents and Materials

NOTE 2—**Warning:** Sulfur compounds contained in permeation tubes or compressed gas cylinders may be flammable and harmful or fatal if ingested or inhaled. Permeation tubes and compressed gas standards should only be handled in well ventilated locations away from sparks and flames. Improper handling of compressed gas cylinders containing air, nitrogen or helium can result in explosion. Rapid release of nitrogen or helium can result in asphyxiation. Compressed air supports combustion.

6.1 *Sulfur Standards*—Accurate sulfur standards are required for sulfur gas quantitation. Permeation and compressed gas standards should be stable, of high purity, and of the highest available accuracy.

6.1.1 *Permeation Devices*—Sulfur standards can consist of permeation tubes, one for each selected sulfur species gravimetrically calibrated and certified at a convenient operating temperature. With constant temperature, calibration gases covering a wide range of concentration can be generated by varying and accurately measuring the flow rate of diluent gas

TABLE 1 Example Retention Times Using 4µ Capillary Column (30 m × 0.32 mm)

Conditions as in Table 2			
Compound	Ave. RT min	Compound	Ave. RT min
Methane	1.458	?S	16.363
Ethane	1.730	<i>n</i> -Octane	16.423
Ethylene	1.733	?S	16.425
Hydrogen Sulfide	2.053	?S	16.592
Propylene	2.550	?S	16.692
Carbonyl Sulfide	2.586	?-EtThiophene	16.983
Propane	2.679	?S	17.183
Sulfur Dioxide	2.815	?S	17.319
<i>i</i> -Butane	4.422	?S	17.631
Butene-1	5.263	?S	17.754
<i>n</i> -Butane	5.578q	<i>m</i> & <i>p</i> -Xylene	17.788
Methanethiol	5.804	?S	17.913
<i>t</i> -Butene-2	5.938	?S	18.063
2,2-DMO3	6.009	?S	18.139
<i>c</i> -Butene-2	6.409	<i>o</i> -Xylene	18.279
3-Me-Butene-1	7.463	<i>n</i> -None	18.448
<i>i</i> -Pentane	8.035	?S	18.450
Pentene-1	8.500	?S	18.567
Ethanethiol	8.583	?S	18.642
2-Me-Butene-1	8.717	DiEthylDiSulfide	18.767
<i>n</i> -Pentane	8.860	?S	18.911
Isoprene	8.983	?S	19.008
<i>t</i> -Pentene-2	9.096	?S	19.125
Dimethylsulfide	9.117	?S	19.292
<i>o</i> -Pentene-2	9.321	?S	19.979
2-Me-Butene-2	9.463	2,2,4-TriMeBz	20.227
Carbon Disulfide	9.617	<i>n</i> -Decane	20.308
2,2-DMO4	9.898	?S	20.550
<i>i</i> -Propanethiol	10.222	?S	21.396
Cyclopentene	10.392	?S	21.733
3-MePentadiene	10.525	?S	21.808
CP/2,3-DMO4	10.733	<i>n</i> -Undecane	22.033
2-MO5	10.883	?S	22.208
3-MO5	11.269	?S	23.046
<i>t</i> -Butanethiol	11.278	?S	22.417
Hexene-1	11.392	<i>n</i> -Dodecane	23.631
<i>n</i> -Propanethiol	11.625	Benzothiophene	23.717
<i>n</i> -Hexane	11.720	<i>n</i> -Tridecane	25.134
MethylEthylSulfide	11.779	MeBzThiophene	25.225
MeCyC5	12.457	MeBzThiophene	25.328
Benzene	13.154	MeBzThiophene	25.433
<i>s</i> -Butanethiol	13.154	MeBzThiophene	25.550

TABLE 2 Typical Gas Chromatographic Operating Parameters

Injector, gas sample loop:	150°C	0.5 cc
Injector, splitless:	150°C	100 % sample to column
Flame ionization detector (FID):	250°C	
	H ₂ :	200 cm ³ /min
	Air:	400 cm ³ /min
	Make-up gas (He):	20 cm ³ /min
Or a Heated combustion zone (HCZ):	800°C	
	H ₂ :	100 cm ³ /min
	Air:	40 cm ³ /min
SCD: output at 0–1 V cell pressure at 6.0 torr		
Column Program: 1.5 min at 30°C		
	15.0°/min to 200°C	
	hold at 200°C as required	
Carrier gas (helium): adjust to methane retention time of 1.10 min		
Carrier: 11 cm ³ /min		

passing over the tubes. These calibration gases are used to calibrate the GC/SCD system.

6.1.1.1 *Permeation System Temperature Control*—Permeation devices are maintained at the calibration temperature within 0.1°C.

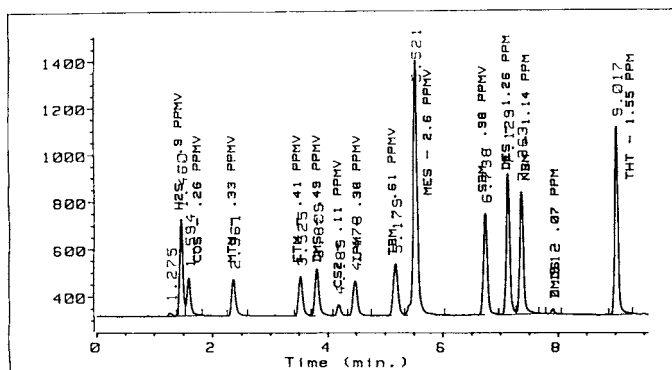


FIG. 1 Standard: Perm Tube Analysis Run

6.1.1.2 *Permeation System Flow Control*—The permeation flow system measures diluent gas flow over the permeation tubes within ± 2 percent.

6.1.1.3 Permeation tubes are inspected and weighed to the nearest 0.01 mg on at least a monthly basis using a balance calibrated against NIST traceable “S” class weights or the equivalent. Analyte concentration is calculated by weight loss and dilution gas flow rate as per Practice D3609. These devices are discarded when the liquid contents are reduced to less than ten (10) percent of the initial volume or when the permeation surface is unusually discolored or otherwise compromised.

6.2 *Compressed Gas Standards*—Alternatively, blended gaseous sulfur standards in nitrogen, helium or methane base gas may be used. Care must be exercised in the use of compressed gas standards since they can introduce errors in measurement due to lack of uniformity in their manufacture or instability in their storage and use. The protocol for compressed gas standards contained in the appendix can be used to ensure uniformity in compressed gas standard manufacture and provide for traceability to a NIST or NMi reference material.

6.2.1 Compressed gas standard regulators must be appropriate for the delivery of sulfur gases and attached fittings must be passivated or inert to sulfur gases.

6.2.2 The following sulfur compounds are recommended for inclusion in a compressed gas standard.

Hydrogen sulfide (H₂S)
 Carbonyl sulfide (COS)
 Methyl mercaptan (CH₃SH)

6.2.3 The following substances can also be included in a compressed gas standard.

Ethyl mercaptan (CH₃CH₂SH)
 1-propanethiol (CH₃CH₂CH₂SH)
 2-propanethiol (CH₃CHSHCH₃)
 Dimethyl sulfide (CH₃SCH₃)

6.2.4 The following compounds are not recommended for inclusion in mixed component standards due to their potential for promoting degradation.

Carbon disulfide (CS₂)
 Dimethyl disulfide (CH₃SSCH₃)
 Other disulfides

6.2.5 All multicomponent compressed gas standards must be re-certified as recommended by the manufacturer or as needed to insure accuracy.

6.2.6 For the analysis of complex samples, such as refinery fuel and related fuel type gases, the SCD system must demonstrate the capability of eluting common relatively high molecular weight volatile sulfur compounds including di-n-propyl sulfide (propyl sulfide). A retention time standard for demonstrating this capability can be prepared from the compound (ACS Grade) at approximately 160 ppmv concentration by addition of a 1 μ L aliquot of the liquid to a 10 L Tedlar bag filled with UHP nitrogen or helium.

6.2.7 *Carrier Gas*—Helium or nitrogen of high purity. Use of molecular sieves or other suitable agents to remove water, oxygen, and hydrocarbons is recommended. Gas pressure must be sufficient to ensure a constant carrier flow rate (see 5.1.2).

6.2.8 *Hydrogen*—High purity hydrogen is required as fuel for a flame ionization detector, a heated combustion zone or a similar device.

6.2.9 *Air*—High purity air is required as oxidant for a flame ionization detector, a heated combustion zone or a similar device.

6.2.10 *Oxygen*—High purity oxygen supply gas to the SCD ozone generator may be used for maximum detector sensitivity.

7. Equipment Preparation

7.1 *Chromatograph*—Place in service in accordance with the manufacturer’s instructions. Many operating conditions can be used to perform sulfur gas speciation and quantitation. Typical, minimal performance criteria for chromatographic conditions are:

7.1.1 The conditions must separate all volatile sulfur compounds required for calibration.

7.1.2 Chromatographic conditions must elute all sulfur species of interest.

7.1.3 The injection system must transfer without loss or absorption all sulfur compounds of interest to the GC column without reaction between sulfur species or excessive carryover between samples.

7.1.4 The operating conditions presented in Table 1 have been successfully used to fulfill the above criteria. Table 1 provides a listing of the retention times of selected sulfur compounds obtained using the parameters in Table 2. Figs. 2 and 3 illustrate typical analyses of a standard mixture and natural gas.

7.2 *SCD*—Place in service in accordance with the manufacturer’s instructions. FID, heated combustion zone, and mixed

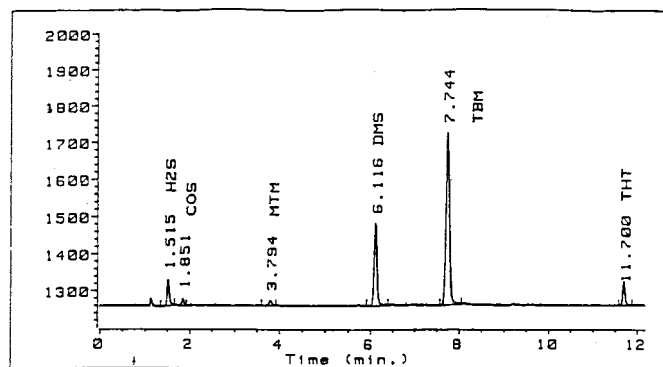


FIG. 2 Natural Gas Analysis-Sulfur Compounds

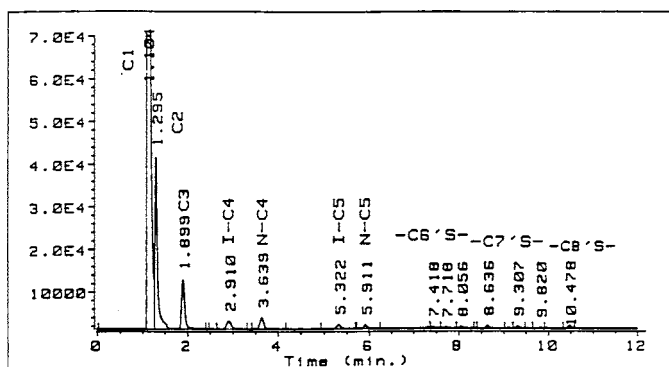


FIG. 3 Natural Gas Analysis-Hydrocarbon Compounds

FID/heated combustion zone interface configurations can be successfully applied to the analysis of sulfur gases in gaseous samples. For each of these interface configurations, optimization of the oxidant/fuel ratio is critical for ensuring complete combustion of hydrocarbon components in a sample. A flame or combustion zone that is too hydrogen rich will result in incomplete combustion and will produce a methane peak before elution of H_2S (Fig. 4). Matrix interference is occasionally observed when changing sample size. Matrix interference is also indicated by recoveries less than 90 % or greater than 110 % for samples spiked with calibration gas or samples diluted with air. When matrix interference is indicated, samples may be analyzed by dilution or application of other mitigation

efforts provided a spiked sample performed using the mitigation procedure results in recoveries within 10 % of theoretical results. Operational features specific to the interface configuration employed are described in the following.

7.2.1 FID Interface—Placed into service as per the SCD manufacturers instructions. For this interface, probe placement is critical for optimal sensitivity and reproducibility. Response that remains the same or decreases with increasing sample size, indicates questionable interface efficiency (Figs. 5 and 6).

7.2.2 Flameless Interface or Other Heated Combustion Zone—Placed into service as per manufacturers instructions. The typical flameless/combustion zone interface contains ceramic tubes in its construction. The performance of these tubes is critical to performance of the SCD system. Compromised ceramic tubes are susceptible to matrix effects. Compromised tubes may allow for reproducible duplicate sample analysis but will fail QA procedures such as matrix dilution and spike analyses. Poorly functioning tubes can also result in severe instrument drift, loss of equimolar response and general response instability. Compromised tubes must be replaced to restore nominal instrument function.

7.2.3 Mixed FID Heated Combustion Zone Systems—Combining a FID and a heated combustion zone in series can afford the simultaneous detection of hydrocarbons and sulfur gases. Samples demonstrating high hydrocarbon interference can frequently be analyzed using this configuration.

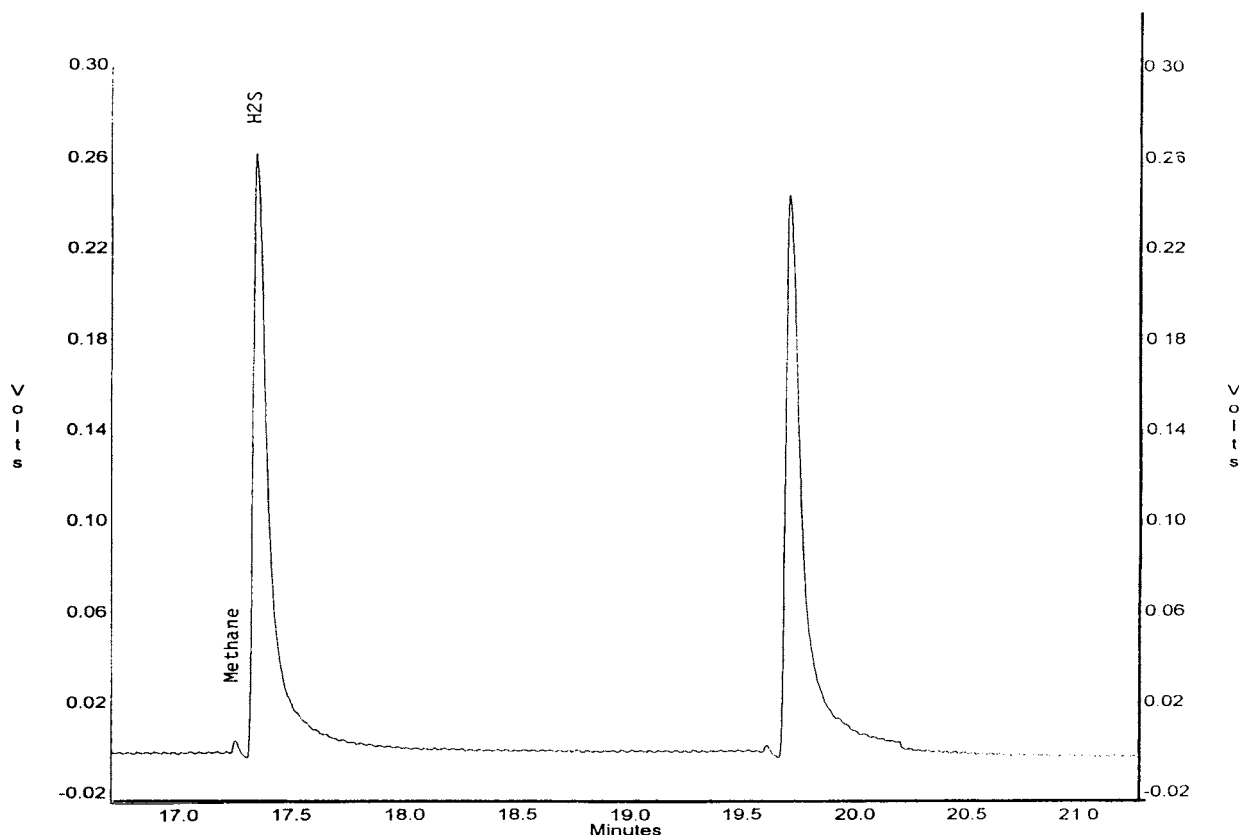


FIG. 4 Too Rich of a Combustion Flame Will Cause Methane Breakthrough

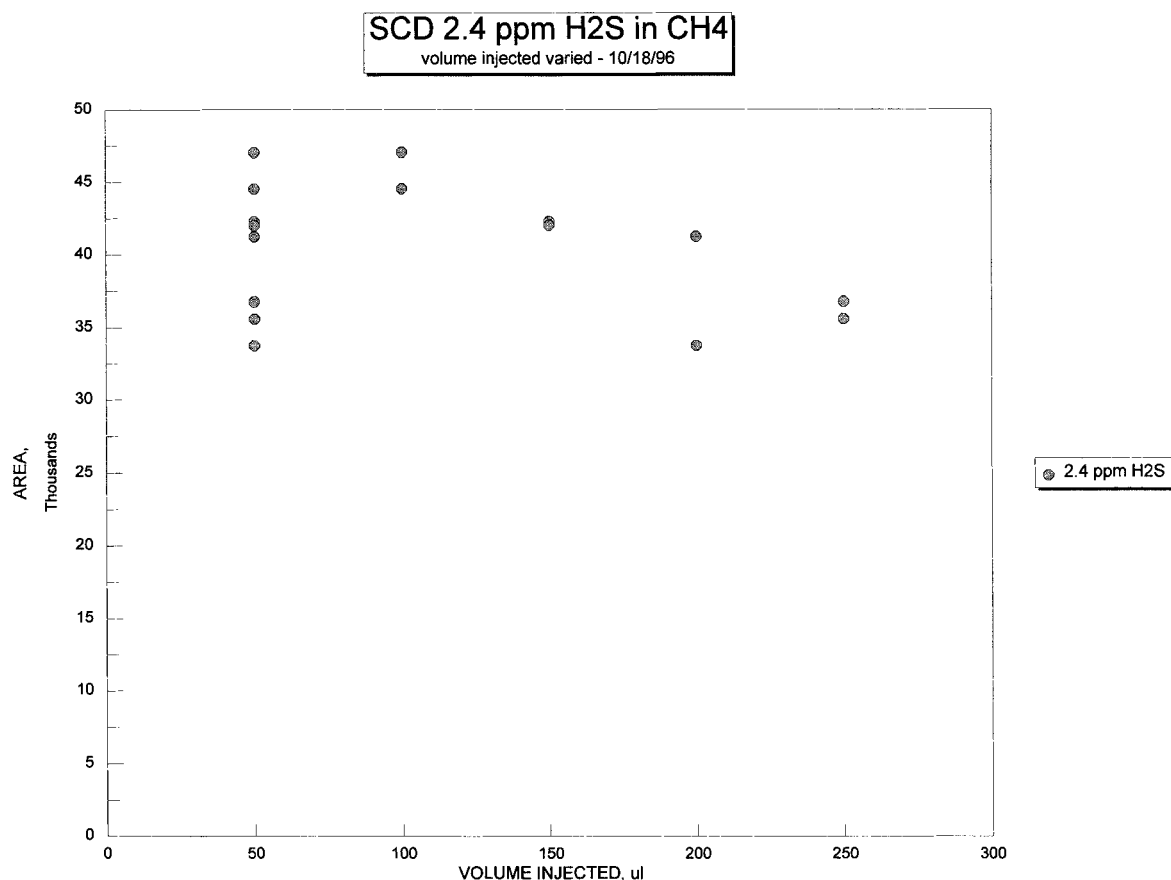


FIG. 5 Example of Matrix Interference. Changing the Sample Size Should Give a Change in Response

8. Calibration

8.1 Sample Introduction—Using passivated or inert equipment, transfer an aliquot of calibration standard to the GC sample loop. The aliquot must be of sufficient size to completely flush and fill the sample loop. Generally, a sample size 10 times the volume of the sample loop and inlet line is sufficient. Inject the sample in the sample loop into the GC column and start the chromatographic program. Appropriate analyte concentrations should be selected for calibration.

8.2 SCD Calibration—Monthly or whenever maintenance is performed, a three-point calibration curve forced through zero and prepared for each analyte of interest is suggested and may be required for certain applications. Linearity confirmation is consistent with acceptable SCD performance.

8.2.1 When needed, linearity can be established according to the following procedure. For each concentration of analyte, the standard is analyzed until three (3) consecutive trials yield a maximum range of 5 %. The average area for each point is calculated. A linear regression is performed for each component using the average area. For each calibration point, the determined concentration is calculated from the average areas. Linearity is confirmed when the determined amount is within 5 % of the actual amount of the analyte.

8.2.2 Establishment of linearity validates use of daily single-point calibration. When linearity cannot be established, a daily three-point calibration curve with end points bracketing anticipated analyte concentrations is suggested.

8.2.3 Typically daily, standards are analyzed until three (3) consecutive trials yield a maximum range of 5 %.

8.2.4 The SCD is an equimolar detector; therefore, response factors for all calibration components should be within 5 % of the response factor for hydrogen sulfide. Failure to satisfy this criteria indicates either calibration standard degradation or failure of the SCD heated combustion zone, flame ionization detector (FID), or related device.

8.2.5 Calculate the relative response factor for each sulfur compound:

$$F_n = (C_n/A_n) \quad (1)$$

where:

F_n = response factor of compound,

C_n = concentration of the sulfur compound in the mixture, and

A_n = peak area of the sulfur compound in the mixture.

The response factor (F_n) of each single sulfur compound should be within 5 % of F_n for hydrogen sulfide. Fig. 1 provides an example of a typical chromatogram and Table 4 shows the data and calibration report. Table 3 contains information useful for calibration calculations.

9. Procedure

9.1 Many operating conditions can be used to perform sulfur gas speciation and quantitation. Minimum criteria for acceptable operating conditions are as stated in 7.1. In addition,

SCD 2.4 ppm H₂S in CH₄
volume injected varied - 10/18/96

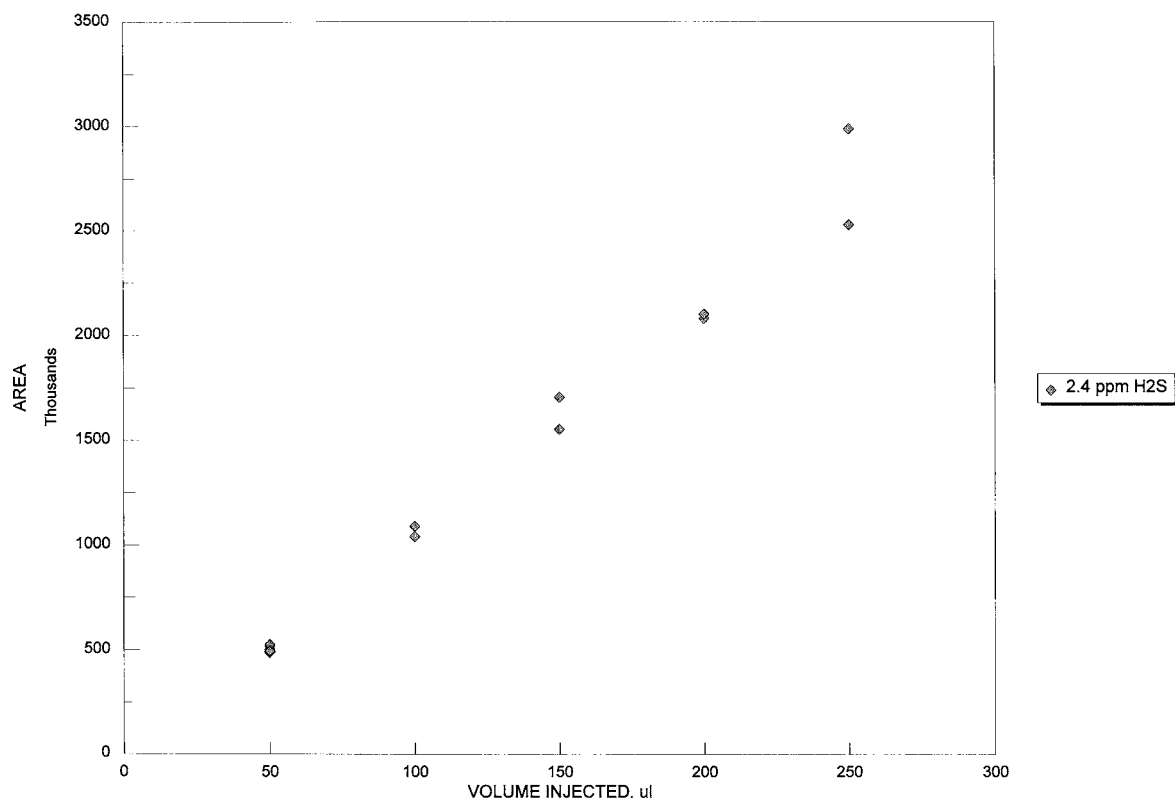


FIG. 6 Example of Typical Response Curve with Varying Sample Size

TABLE 3 Sulfur Gas Standard

Compound	Mol. Wt.	Density	BP°C	%S	(Conversion) Mg/M3 per PPMV
Hydrogen sulfide (H ₂ S)	34.08	1.1857	—	94.08	1.39
Carbonyl sulfide (COS)	60.08	1.24	—	53.37	2.46
Methanethiol (MeSH)	48.110	0.8665	6.2	66.65	1.97
Ethanethiol (EtSH)	62.134	0.8391	35.0	51.61	2.54
Dimethylsulfide (DMS)	62.134	0.8483	37.3	51.61	2.54
Carbon disulfide (CS ₂)	76.14	—	—	84.23	3.11
2-Propanethiol (iPrSH)	76.160	0.8143	52.6	42.10	3.11
<i>t</i> -Butanethiol (tBSH)	64.220	0.8002	65.0	49.93	2.62
1-Propanethiol (nPrSH)	76.160	0.8415	67.0	42.10	3.11
Methylethylsulfide (MES)	76.160	0.8422	67.0	42.10	3.11
Thiophene (TP)	84.14	1.07	84.16	38.03	3.44
<i>s</i> -Butanethiol (<i>s</i> -BuSH)	90.186	0.8299	85.0	35.56	3.69
<i>i</i> -Butanethiol (<i>i</i> -BuSH)	90.186	0.8343	88.7	35.56	3.69
Diethylsulfide (DES)	90.190	0.8362	92.0	35.55	3.69
<i>n</i> -Butanethiol (<i>n</i> -BuSH)	90.186	0.8416	98.5	35.56	3.69
Dimethyldisulfide (DMDS)	94.200	1.0625	109.7	68.08	3.85
Diethyldisulfide (DEDS)	122.252	0.9931	154.0	52.46	5.00

TABLE 4 Calibration Table

SIEVERS 8 PTUBES NEW DET—MEGABORE/20PSIG He 5/6/91
SPLITLESS Calibration file: DATA:SVPT.Q Last Update: 24 Jul 91
5:37 pm Reference Peak Window: 5.00 % of Retention Time Non-
Reference Peak Window: 5.00 % of Retention Time Sample Amount:
0.000 Uncalibrated Peak RF: 60.00e-6 Multiplier: 1.000

Ret Time	Ph#	Signal Descr	Amt PPMV	cvl RespFact	Pk-Type Partial Name
1.461	1	GC Signal 1	0.9100	1 59.60e-6	1 H2S
1.595	2	GC Signal 1	0.2610	1 36.92e-6	1 COS
2.861	3	GC Signal 1	0.3570	1 50.11e-6	1 MTM
3.529	4	GC Signal 1	0.4150	1 50.28e-6	1 ETM
3.809	5	GC Signal 1	0.4943	1 49.02e-6	1 DMS
4.185	6	GC Signal 1	0.2289	1 0001001	1 CS2
4.481	7	GC Signal 1	0.3904	1 50.04e-6	1 1PM
5.179	8	GC Signal 1	0.6140	1 49.99e-6	1 TBM
5.521	9	GC Signal 1	2.600	1 50.00e-6	1 MES
6.738	10	GC Signal 1	0.9870	1 49.99e-6	1 SBM
7.129	11	GC Signal 1	1.225	1 48.81e-6	1 DES
7.868	12	GC Signal 1	1.135	1 49.99e-6	1 NBM
7.912	13	GC Signal 1	0.07660	1 0.0001000	1 DMDS
9.017	14	GC Signal 1	1.558	1 49.99e-6	1 THT

it is advisable and required for regulatory purposes to establish the limit of detection (LOD) for a SCD system.

9.2 Sampling and Preparation of Samples—Appropriate sampling procedures are critical for meaningful sulfur determination and must be tailored to the particular sample source.

9.2.1 Samples—Samples are delivered to the laboratory in Tedlar bags with polypropylene fittings or other inert fittings at atmospheric pressure, protected from heat and light. Samples normally must be analyzed within 24 h of sampling.

Alternatively, samples are delivered to the laboratory in Sil-costeelâ lined vessels or other passivated/lined vessel demonstrated to not degrade sulfur gas samples over 24 h. As part of a QA/QC program, passivated or lined vessels should periodically be examined for continued sulfur gas stability and acceptable sample carryover characteristics. Passivated or

lined vessels may allow for reliable sample analysis after 24 h. In such cases, analysis is recommended within 7 days of collection.

9.3 External Calibration—Procedures delineated in 8.2 validate the use of a single-point calibration. At least once a day, analyze the calibration standard and determine standard response factors. Typically, standards are analyzed until three (3) consecutive trials yield a maximum range of 5 %.

9.4 Blank Analysis—Confirmation of a lack of carry-over or contamination is recommended and may be required for certain applications. This is accomplished through analysis of a nitrogen or zero air blank. Observation of excessive amounts of high molecular weight volatile sulfur compounds is typical of injection valve deterioration.

9.5 Sample Analysis—The analysis of each sample in duplicate is strongly suggested and may be required for certain applications. Duplicate sample analysis will verify adequate SCD system conditioning and performance. Duplicate sample response for components present at or greater than 1 ppm (v/v) concentration in either analysis should generally be within ten (10) percent of the initial analysis to verify acceptable system performance. When the determined amount of any sulfur component exceeds the calibration range established under 8.2.2 a split injection should be used. Alternatively, samples may be diluted using UHP nitrogen or zero air as the diluent. Retention times for peaks in sample chromatogram are compared to those of peaks in the standard chromatograms to identify sulfur compounds. Compounds for which a standard is not available are conveniently quantified using the response factor from one of the calibrants. Run the analysis per the conditions specified in Table 1, or using other conditions satisfying the chromatographic performance criteria in 7.1. Obtain the chromatographic data via a potentiometric record (graphic), digital integrator, or computer-based chromatographic data system. Examine the graphic display or digital data for any errors (for example, over-range component data).

9.6 Quality Assurance—The following quality assurance (QA) procedures are suggested and may be required in certain applications. These QA procedures will identify inaccuracy due to a compromised flame ionization detector or heated combustion zone or other SCD system component.

9.6.1 Spiked Samples—A spiked sample is analyzed each day as part of a QA/QC program. Spikes are prepared by quantitative addition of a mixed component calibration gas to a known volume of sample gas. Typically, 20 or 50 mL of a mixed component standard is added to a sample to give a final volume of 100 mL. Acceptable recoveries for components present at the greater of 5 ppmv or 5 % of the total volatile sulfur should fall within 10 % of the theoretical amounts to verify nominal system performance. Unacceptable recoveries indicate matrix interference or system malfunction. In many instances, when unacceptable recoveries are obtained, samples can be analyzed by dilution or other mitigation efforts.

9.6.2 Calibration Standard Reanalysis—A standard is re-analyzed after samples every day as part of a QA/QC program. All components should be within 10 % of the theoretical

amounts based on the original standards. Unacceptable results typically are indicative of SCD combustion zone failure.

10. Calculations

10.1 Determine the chromatographic peak area for components and use the response factors obtained from the calibration run to calculate amounts of sulfurs present.

Example:

Assume 1.0 ppmv of dimethyl sulfide, DMS, injected into a 1.0 cc sample loop with no split.

1 ppmv DMS = 2.54 mg/M³ (Table 3)

2540 pg × 51.61 % S = 1310 picog S/peak

If area is found to be 15 850 counts—

response factor picograms (S/peak) is 1310/15 850 = 8.27 × 10⁻² (in terms of picograms sulfur per peak) or

response factor (ppmv DMS sample) = 1.0/15 850 = 63 × 10⁻⁶ (in terms of ppmv of sulfur compound in sample)

NOTE 3—Since detector response is proportional to weight sulfur, all mono sulfur compounds (COS, H₂S, DMS, etc.) will have approximately the same response factor for picograms S or ppmv (see 8.2.2).

Alternatively, concentration of volatile sulfur compounds is calculated in ppm (v/v) by the following:

$$\text{Analyte concentration, ppm} = \frac{\text{pk}_{\text{sample}}}{\text{pk}_{\text{std}}} \times \text{Std} \quad (2)$$

where:

analyte concentration = concentration of individual sulfur compounds or SO₂,
 pk_{sample} = peak area in the sample,
 pk_{std} = peak area in the standard, and
 Std = concentration of analyte in the standard, ppm.

Peak heights can be substituted for peak areas.

Total volatile sulfur is the sum of all identified and unidentified sulfur compounds.

10.2 Recoveries for the total volatile sulfur or each component in spiked samples are calculated by the following:

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{\text{SM}}{(\text{SA}) (\text{DF}_1) + (\text{SS}) (\text{DF}_2)} \times 100 \quad (3)$$

where:

SM = measure spiked sample concentration in ppm (v/v),
 SA = the average sample concentration from duplicate analysis of the sample in ppm (v/v),
 SS = Concentration of the analyte used to spike the sample in ppmv,
 DF₁ = dilution factor for the sample, and
 DF₂ = dilution factor for the standard.

Recoveries are only calculated for components in the standard used to spike the sample. The total recovery for the spike is calculated according to the above equation using only components in the standard used to perform the spike.

10.3 Recoveries for post sample reanalyzed standards are calculated by the following:

$$\text{QA/QC Recovery (\%)} = \frac{\text{Calibration Value} - \text{Measured Value}}{\text{Calibration Value}} \times 100 \quad (4)$$

11. Report

11.1 Report the identification and concentration of each individual sulfur compound. The sum of all sulfur components detected to the nearest picogram, calculated as sulfur (pg S) can be used to calculate the total sulfur. Alternatively, the results may be reported in ppm (v/v) when required by using the alternative calculations contained in 10.1.

12. Precision and Bias

12.1 *Precision*—The precision of this test method is based on an interlaboratory study of D5504, Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence, conducted in 2008. Results in this study were obtained from six laboratories reporting Hydrogen sulfide, Carbonyl sulfide, and methyl mercaptan concentrations on three different materials. Every “test result” reported represents an individual determination. Each participating laboratory reported five replicate test results for every material. Practice E691 was followed for the design and analysis of the data; the details are given in ASTM Research Report No. D03-1009.⁵

12.1.1 *Repeatability Limit (r)*—Two test results obtained within one laboratory shall be judged not equivalent if they differ by more than the “*r*” value for that material; “*r*” is the interval representing the critical difference between two test results for the same material, obtained by the same operator using the same equipment on the same day in the same laboratory.

12.1.1.1 Repeatability limits are listed in Tables 5-7.

⁵ Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D03-1009.

12.1.2 *Reproducibility (R)*—Two test results shall be judged not equivalent if they differ by more than the “*R*” value for that material; “*R*” is the interval representing the critical difference between two test results for the same material, obtained by different operators using different equipment in different laboratories.

12.1.2.1 Reproducibility limits are listed in Tables 5-7.

12.1.3 The above terms (repeatability limit and reproducibility limit) are used as specified in Practice E177.

12.1.4 Any judgment in accordance with statements 12.1.1 and 12.1.2 would have an approximate 95% probability of being correct.

12.2 Using the certified values reported for the concentration of each laboratory’s specific cylinders, the laboratories’ recoveries were averaged, and the mean of the recoveries is reported by level in Tables 5-7.

12.3 The precision statement was determined through statistical examination of 270 results, from six laboratories, on three materials. These three materials were described as the following:

Material 1: cylinder of approximately 1 ppm v/v each H₂S, COS, MESH

Material 2: cylinder of approximately 10 ppm v/v each H₂S, COS, Meoh

Material 3: cylinder of approximately 20 ppm v/v each H₂S, COS, MESH

To judge the equivalency of two test results, it is recommended to choose the concentration closest in characteristics to the test material.

13. Keywords

13.1 chemiluminescence detection; gas chromatography; sulfur compounds

TABLE 5 Methyl Mercaptan (ppm)

Material	Average ^A	Repeatability Standard Deviation	Reproducibility Standard Deviation	Repeatability limit	Reproducibility Limit	Avg. % Recovery
	\bar{x}	s_r	s_R	r	R	
1	1.48	0.10	0.32	0.29	0.89	78.0%
2	9.17	0.19	2.07	0.52	5.81	99.8%
3	20.37	0.71	2.40	1.98	6.73	96.0%

^AThe average of the laboratories’ calculated average

TABLE 6 Hydrogen Sulfide (ppm)

Material	Average ^A	Repeatability Standard Deviation	Reproducibility Standard Deviation	Repeatability limit	Reproducibility Limit	Avg. % Recovery
	\bar{x}	S_r	S_R	r	R	
1	1.79	0.10	0.60	0.27	1.67	87.4%
2	10.79	0.20	3.78	0.56	10.59	98.5%
3	21	0.50	3.48	1.39	9.76	99.7%

^AThe average of the laboratories' calculated average

TABLE 7 Carbonyl Sulfide (ppm)

Material	Average ^A	Repeatability Standard Deviation	Reproducibility Standard Deviation	Repeatability limit	Reproducibility Limit	Avg. % Recovery
	\bar{x}	S_r	S_R	r	R	
1	2.36	0.06	0.30	0.16	0.85	116.0%
2	11.37	0.22	1.78	0.60	4.97	99.8%
3	26.88	0.71	3.73	1.97	10.46	117.6%

^AThe average of the laboratories' calculated average

APPENDIXES

(Nonmandatory Information)

X1. PROTOCOL FOR COMPRESSED GAS CALIBRATION STANDARDS

This protocol was developed to assist compressed gas sulfur standard users. It can provide calibration gas traceability to a NIST, NMI, or similar standard reference material. This protocol requires the determination of the speciated and total sulfur using a NIST or NMI hydrogen sulfide SRM or a NTRM as the primary reference. This procedure will insure uniformity in measurement of sulfur content. This protocol was developed by compressed gas vendors and should be submitted to vendors when calibration gas is ordered.

X1.1 A standard is analyzed according to Test Method D5504. The GC temperature program is designed to elute all sulfur species up to and including di-n-propyl sulfide. A minimum of three consecutive data points are collected with the necessary precision to support the reported analytical accuracy. The necessary precision is achieved with a percent relative standard deviation (% RSD) calculated from a minimum of three consecutive data points, less than or equal to one percent. An average area for each component and the total sulfur area is calculated using all consecutive analyses.

X1.2 A hydrogen sulfide standard reference material is analyzed under identical conditions used in the analysis of the standard. Acceptable hydrogen sulfide reference standards include NIST or NMI traceable SRMs or NTRMs. A minimum three consecutive data points are collected with the necessary precision to support the reported analytical accuracy. An average area of the hydrogen sulfide is calculated using all consecutive analysis:

X1.3 The values for individual sulfur components and the total sulfur amount are calculated according to the formula:

$$\text{Sulfur calculated concentration} = \frac{\text{Average area as calculated in step 1}}{\text{Average area as calculated in step 2}} \times \text{H}_2\text{S Std.Conc.} \quad (\text{X1.1})$$

X1.4 The analysis for total volatile sulfur and individual components calculated as hydrogen sulfide (X1.1-X1.3) is performed at least twice, with a minimum 48 hour incubation period between the two analyses. The difference in percent between the two values, for total volatile sulfur and individual components calculated as hydrogen sulfide must be less than 2 %. This is necessary to assure product stability. The reported total and individual sulfur concentrations are the value obtained in the second analysis.

X1.5 The values for total volatile sulfur and individual components are reported on the certificate of analysis as follows:

X1.5.1 The values for the total volatile sulfur and individual components from both the first and second analysis in X1.4, along with the date of analyses.

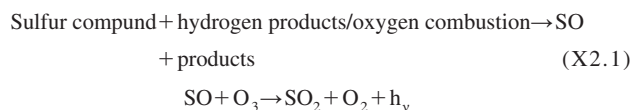
X1.5.1.1 The cylinder number, concentration and NIST or NMI SRM/NTRM batch ID from the NIST reference standard used in the standard analysis.

X1.5.1.2 The total sulfur reported must include all components including any unknowns. The total of the unknowns shall also be reported in ppm.

X2. CHEMILUMINESCENCE REACTION MODELS

Gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection is a powerful means to separate and measure sulfur compounds in complex samples including natural gas, refinery fuel gas, landfill gas and other gaseous fuels (1-3).⁶ Two mechanisms have been proposed as the basis for SCD operation.

X2.1 Model 1—One chemical reaction proposed as the basis for SCD operation is shown below (4-9) some background references on sulfur chemistry and chemiluminescence are also given (10-14):



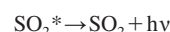
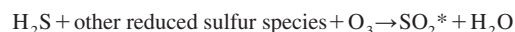
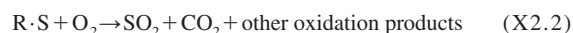
where:

h_ν = light energy at 300-400 nm.

According to this mechanism, sulfur monoxide and the other combustion products are transferred to a reaction cell. Ozone produced in an ozonator is added to the reaction cell where it reacts with sulfur monoxide. The emitted light is measured

using a photomultiplier tube. A vacuum maintains the reaction cell at or below 10 mm of pressure. This prevents the loss of sulfur monoxide and minimizes loss of response due to collisional quenching.

X2.2 Model 2—A second reaction mechanism proposed as the basis for SCD operation is depicted below (13-15):



According to this mechanism, sulfur compounds are combusted to SO_2 . Sulfur dioxide is reduced, in the presence of excess hydrogen to H_2S . Hydrogen sulfide is transferred to a reaction cell. Ozone produced in an ozonator is added to the reaction cell where it reacts with hydrogen sulfide to create excited state sulfur dioxide. Relaxation of sulfur dioxide to the ground state releases a photon. The emitted light is measured using a photomultiplier tube. A vacuum maintains the reaction cell at or below 10 mm of pressure. This minimizes the loss of response due to collisional quenching of excited state sulfur dioxide.

REFERENCES

- (1) Johansen, N. G., "Recent Advances in Improved Sulfur Analysis for Natural Gas and Condensates," presented at IGT Symposium on Gas Quality & Energy Measurement, Chicago, Illinois, June 12-13 1989.
- (2) Hines, W. J., "Sulfur Speciation by Capillary Gas Chromatography and Sulfur Chemiluminescence Detection-GPA Sulfur Research Project," Proceedings of the Seventy-Second GPA Annual Convention, 50-54 1990 and "Report on GPA Analytical Methods to Measure Sulfur in LP-Gas," Proceedings of the Seventy-Second GPA Annual Convention, 91-96 1990.
- (3) Dominguez, R. and Wadley, M. W., "G. C. Detection of Volatile Sulfur Compounds: An Evaluation of Sulfur Chemiluminescence Detectors," South Coast Air Quality Management District, Technical Services Division Report, March 1990, and Dominguez, R. and Choa, C. B., "The Gas Chromatographic Detection of Volatile Sulfur Compounds in Gas Chromatography using Electrolytic Conductivity, Sulfur Chemiluminescence and Flame Photometric Detection," South Coast Air Quality Management District, Technical Services Division Report, October 1991.
- (4) Benner, R. L. and Stedman, D. H., "Universal Sulfur Detection by Chemiluminescence," *Anal. Chem.* 61, 1268 (1989).
- (5) Martin, H. R. and Glinski, R. J., "Chemiluminescence from Sulfur Compounds in Novel Flame and Discharge Systems: Proof of Sulfur Dioxide as the Emitter in the New Sulfur Chemiluminescence Detector," *Applied Spectroscopy*, 46, 948 (1992).
- (6) Benner, R. L. and Stedman, D. H., "Chemical Mechanism and Efficiency of the Sulfur Chemiluminescence Detector," *Applied Spectroscopy*, 48, 848 (1994).
- (7) Burrow, P.L and Birks, J.W., "Flow Tube Kinetics Investigation of the Mechanism of Detection in the Sulfur Chemiluminescence Detector," *Anal. Chem.* 69, 1299 (1997).
- (8) Shearer, R. L., "Development of Flameless Sulfur Chemiluminescence Detection: Application to Gas Chromatography," *Anal. Chem.* 64, 2192 (1992).
- (9) Shearer, R. L., Chapter 2, "Flameless Sulfur Chemiluminescence Detection," Ed.: Sievers, R. E., Selective Detectors Vol. 131 in Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications; John Wiley & Sons, Inc, New York, 1995.
- (10) Halstead, C. J. and Thrush, B. A., "Chemiluminescent Reactions of SO_2 ," *Photochem. Photobiol.* 4, 1007 (1965).
- (11) Akimoto, H., Finlayson, B. J., and Pitts, J. N., "Chemiluminescent Reactions of Ozone with Hydrogen Sulphide, Methyl Mercaptan, Dimethyl Sulphide and Sulphur Monoxide," *Chem. Phys. Lett.* 12, 199 (1971).
- (12) DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E. and Molina, M. J., "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling," *NASA Evaluation No. 11*, Nation Technical Information Service, Springfield, VA, 1994.
- (13) Cadle, R.D., and Ledford, M., "The Reaction of Ozone With Hydrogen Sulfide," *Air and Wat. Pollut. Int. J.*, Vol. 10, pp. 25-30, Pergamon Press, Great Britain, 1966.
- (14) Nickless, G., "Inorganic Sulphur Chemistry," Elsevier Publishing Company, New York, 1968.
- (15) Yan, X., "Detection by Ozone-induced Chemiluminescence in Chromatography," *Journal of Chromatography A*, 842, 267-308 (1999).